

THESES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR-INGENIEUR

par

René BARBIER

**1^{ère} THESE : Contribution à l'étude de l'analyse des aciers
inoxydables par spectrométrie de fluorescence X**

**2^{ème} THESE : Mesure des contraintes superficielles par
diffractométrie de rayons X**

Soutenues le 9 novembre 1970 devant la Commission d'Examen

Melle OFFRET **Président**

M. GUIRALDENQ
M. CAILLER
M. MENCARELLI **Examineurs**

M. TARDY **Invité**





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555022_0010



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE DES ACIERS INOXYDABLES PAR SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE X*

*(Contribution to the study of a method of analysing stainless steels
by means of x fluorescence spectrometry)*

*(Beitrag zur erforschung einer methode für die analyse des rostfreien
stabiles durch die Rontgenfluoreszenzspektometrie)*

par

R. BARBIER

INGÉNIEUR CONTRACTUEL DES C. A. N.
ATTACHÉ AUX SERVICES TECHNIQUES DES ARMÉES

1. INTRODUCTION

La détermination des fortes teneurs étant délicate par le procédé classique de la spectrométrie ultraviolette d'émission, l'analyse des aciers inoxydables par spectrométrie de fluorescence X présente beaucoup d'intérêt dans le cadre des dosages de contrôle en grande série. L'objet du présent mémoire est de rendre compte des travaux menés par la section de spectrographie du laboratoire de métallurgie de l'établissement des constructions et armes navales d'Indret pour définir une méthode d'analyse des aciers inoxydables par spectrométrie de fluorescence X.

1.1. COMPOSITION DES ALLIAGES ANALYSÉS.

Nous nous proposons d'analyser les aciers inoxydables dans les limites de composition fixées par l'Instruction 47 d'INDRET et pour les éléments ci-dessous :

Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Ti, Cb

Les gammes de teneurs à couvrir sont les suivantes :

Si (0,10 à 2,5 %), Mn (0,10 à 3,5 %), Cu (0,10 à 2,5 %), Ni (0,10 à 35 %), Cr (0,10 à 35 %), Mo (0,10 à 3 %), Ti (0,10 à 1,5 %), Cb (0,10 à 1,5 %).

* Ce mémoire a fait l'objet d'une communication au colloque organisé en 1969 par la société générale de Radiologie.

1.2. PROBLÈMES D'ÉCHANTILLONNAGE.

Les échantillons se présentent sous forme de plaquettes ou sous forme de fils (baguettes de soudure). Dans le premier cas on peut envisager une analyse sur échantillon massif, dans le second il faut penser à une méthode d'analyse sur solutions solides (perle de borax) ou liquides.

1.3. PROBLÈME D'ÉTALONNAGE.

La spectrométrie de fluorescence X n'étant pas une méthode absolue de mesure des concentrations, nous avons utilisé des étalons de provenances diver-

TABLEAU I

Composition des échantillons types utilisés (en % pondéral)

Étalon	Fe	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb
49.....	83,20	0,77	0,065	0,28	13,31	0,92	0,03	0,11
50.....	68,80	0,53	0,19	9,11	18,35	0,43	0,34	0,60
51.....		0,23	0,19	13,26	23,72	0,06	0,02	0,03
52.....	85,30	2,13	0,16	0,52	9,09	0,33	0,23	0,49
53.....		1,63	0,21	6,62	5,48	0,15	0,11	0,31
54.....			0,36	2,48	2,99		0,05	0,05
55.....	65,65	1,04		9,47	19,44	1,46	0,056	0,49
56.....	65,89	1,22	0,067	13,18	17,09	2,01	< 0,01	< 0,001
57.....	50,70	0,72		24,50	16,60	5,92		
G.F. 8.....	82,30	1,82	0,85	0,41	11,09	1,40	0,36	
G.F. 9.....	82,30	0,72	0,43	0,76	13,32	0,93	0,12	
G.F. 10.....	80,60	0,38	0,27	1,64	15,42	0,55	0,07	
G.F. 11.....	77,70	0,17	0,16	3,12	17,77	0,24	0,01	
G.F. 12.....	66,10	1,51	2,12	11,25	16,07	0,30	0,92	
G.F. 13.....	68,7		0,67	10,45	17,13	0,91	0,15	0,38
G.F. 14.....	69	0,23	0,46	8,99	18,21	2,09	0,10	0,11
G.F. 15.....	69	0,16	0,17	7,23	18,64	4,39		
G.F. 16.....						1,08		
G.F. 17.....								
G.F. 19.....	80,20	0,12	0,20	0,47	17,13	0,23	0,02	0,85
G.F. 20.....	68,70	1,21	0,03		15,86	0,33	0,36	0,94

ses. Nous avons eu à notre disposition deux séries d'étalons d'origines différentes, l'une d'entre elles a été commercialisée par le C.T.I.F. et fabriquée sous contrôle du G.A.M.S., l'autre a été vendue par le N.B.S. (National Bureau of Standards). Le tableau I donne la composition de ces différents échantillons types.

1. INTRODUCTION

The determination of high contents being difficult to achieve by the classical process of ultraviolet emission spectrometry, the analysis of stainless steels by X fluorescence spectrometry offers great interest within the framework of mass checking of gauging. The object of the present memorandum is to report on the work carried out by the spectrography laboratory of the metallurgical laboratory of the establishment of naval armaments construction of Indret for the purpose of defining a method of analysing stainless steels by X fluorescence spectrometry.

1.1. COMPOSITION OF ANALYSED ALLOYS

We propose to analyse stainless steels within the limits of composition fixed by Instruction 47 of Indret and for the following elements:

Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Ti, Cb

The contents ranges to be covered are the following ones :

Si (0.10 to 2.5 %), Mn (0.10 to 3.5 %), Cu (0.10 to 2.5 %), Ni (0.10 to 35 %), Cr (0.10 to 35 %), Mo (0.10 to 3 %), Ti (0.10 to 1.5 %), Cb (0.10 to 1.5 %).

1.2. PROBLEMS OF SAMPLE CHECKING.

Samples take the shape of small plates or of wires (welding rods). In the first case an analysis of heavy samples can be considered, in the second, a method of analysis on solid solutions (borax bead) or one on liquid solution has to be considered.

1.3. GRADING PROBLEMS

X fluorescence spectrometry not being an absolute method for measuring concentrations, we have utilized standards of different origins. We had at our disposal two series of standards of different origins, one of which has been commercialized by the C.T.I.F. and manufactured under G.A.M.S. supervision, the other one was sold by the National Bureau of Standards. Chart I gives the composition of the different typical samples.

1. EINLEITUNG

Da die Ermittlung der hohen Gehalte durch die klassische Methode der Spektrometrie der ultravioletten Ausstrahlungen schwierig ist, erscheint die Analyse des rostfreien Stahles, im Rahmen der Prüfingsdosierungen in grossen Reihen, von sehr grossem Interesse. Die vorliegende Abhandlung hat zur Aufgabe über die Arbeiten des spektografischen Laboratoriums den Laboratoriums für Metallurgie der Betriebstelle Schiffbau und Marinewaffen von Indret zwecks Bestimmung einer Methode für die Analyse des rostfreien Stahles durch Röntgenfluoreszenzspektometrie zu berichten.

1.1. Zusammensetzung der analysierten Legierungen.

Wir nehmen uns vor die rostfreien Stähle in den Grenzen der Zusammensetzungen und der folgenden Grundstoffe die durch die Anweisung 47 von Indret vorgeschrieben wurden, zu analysieren :

Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Ti, Cb

Folgende Gehaltsbereiche kommen im Frage :

Si (0,10 à 2,5 %); Mn (0,10 à 3,5 %); Cu (0,10 à 2,5 %); Ni (0,10 à 35 %); Cr (0,10 à 35 %); Mo (0,10 à 3 %); Ti (0,10 à 1,5 %); Cb (0,10 à 1,5 %).

1.2. PROBENPROBLEME.

Die Proben sind entweder im Plaketten form oder im Drahtform (Schweismetallstäbchen). Im ersten Falle kann man die Analyse auf einer massifen Probe mis Auge fassen, im zweiten Falle wäre cher an die Methode einer Analyse einer festen Lösung (Boraxperle) oder einer flüssigen Lösung zu denken.

1.3. VERGLEICHSPROBLEME.

Da die Röntgenfluoreszenzspektometrie kein absolutes Messverfahren der Konzentrationen ist, haben wir Vergleichmasse verschiedener Herkünfte benützt. Wir verfügten über zwei Reihen Vergleichmasse verschiedener Herkünfte. Eine derselben wurde durch die C.T.I.F. im den Handel gebracht und unter der Kontrolle des G.A.M.S. hergestellt, das andere wurde durch das N.B.S. (National Bureau of Standards) verkauft. Tafel 1 gibt die Zusammensetzung der verschiedenen Standardproben.

2. PROBLÈMES FONDAMENTAUX POSÉS PAR LA SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE X

2.1. GÉNÉRALITÉS.

L'établissement d'une relation liant l'intensité d'une raie caractéristique d'un constituant d'une matrice complexe à sa teneur constitue le problème fondamental de l'analyse spectrométrique. Dans le cas de la fluorescence de rayons X, cette relation est souvent très complexe et difficile à établir.

SHERMANN en 1955 et RENAUD en 1964 ont calculé l'expression théorique [8] [9] de l'intensité d'une raie de fluorescence X en fonction de la composition chimique de la matrice et des caractéristiques du rayonnement primaire utilisé. Les relations obtenues ne présentent guère d'intérêt pratique pour l'analyste en raison de leur complexité. Elles ne font que souligner la difficulté du problème que le spectroscopiste doit résoudre.

Avant d'entreprendre l'étude qualitative du phénomène de fluorescence X au sein d'une matrice complexe, nous allons rappeler les paramètres fondamentaux qui caractérisent les interactions entre les rayons X et la matière.

2.1.1. COEFFICIENT D'ABSORPTION.

2.1.1.1. Définition des coefficients d'absorption linéaire et massique.

Appelons N le nombre de photons X situés dans un pinceau de rayons parallèles de faible section qui traverse une épaisseur x de matériau absorbant par seconde. Le nombre de photons absorbés dans une couche dx du matériau est proportionnel à dx et à N .

$$(2-1) \quad dN = -\mu \cdot N \cdot dx$$

Le coefficient μ s'appelle coefficient d'absorption linéaire du matériau. On définit un coefficient d'absorption massique en divisant le coefficient d'absorption linéaire d'un matériau par sa masse spécifique.

Coefficient d'absorption massique $= \mu \cdot \frac{1}{\rho}$ avec ρ = masse spécifique du matériau.

Nous citerons pour mémoire le coefficient d'absorption atomique qui s'obtient en multipliant le coefficient d'absorption massique d'un élément par la masse d'un de ses atomes $A/\mathcal{N}$ (A = masse atomique, $\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro).

Le coefficient d'absorption linéaire représente en fait l'ensemble des phénomènes d'interaction que subissent les photons sur l'unité de parcours dans le matériau absorbant. Ces phénomènes sont de trois sortes pour les photons X d'énergie inférieure à 1 MeV. Ils peuvent être diffusés sans changement de longueur d'onde. L'effet Compton est une diffusion avec changement de longueur d'onde et l'effet photoélectrique une absorption avec création d'un photoélectron. Le coefficient d'absorption linéaire d'un matériau est donc la somme de deux termes relatifs aux phénomènes d'absorption et de diffusion.

$$(2-2) \quad \mu = \mu_{ph} + \mu_D$$

2.1.1.2. Définition des sections efficaces d'absorption.

La notion de coefficient d'absorption n'implique pas la connaissance au niveau atomique des interactions entre les rayons X et la matière. Elle caractérise un matériau de façon globale qu'il soit complexe ou non. Pour approfondir l'analyse de ces phénomènes il est nécessaire de faire appel à la notion de section efficace d'absorption. Pour définir ce nouveau paramètre nous allons choisir l'exemple de l'effet photoélectrique. Imaginons chaque atome remplacé par un petit disque circulaire de section géométrique σ_{ph} , centré sur le noyau, et dont le plan est normal au pinceau de photons X incidents. Soit N_0 le nombre de photons par seconde frappant la surface S du matériau absorbant d'épaisseur x . σ_{ph} sera choisi de façon telle qu'un événement photoélectrique corresponde au passage d'un photon X à travers le disque symbolisant chaque atome. Le nombre total d'atomes dans le matériau absorbant d'aire S et d'épaisseur x est $N_a \cdot S \cdot x$ (N_a = nombre d'atomes par unité de volume). En admettant que les atomes du matériau ne projettent pas d'ombre les uns sur les autres, ce qui suppose x suffisamment petit, le rapport entre le nombre N de photons qui subissent l'effet photoélectrique et le nombre total N_0 de photons incidents est égal au rapport entre la surface « active » (somme des surfaces des sections circulaires σ_{ph}) du matériau absorbant $N_a \cdot S \cdot x \cdot \sigma_{ph}$ et son aire S .

$$(2-3) \quad N/N_0 = N_a \cdot \sigma_{ph} \cdot x$$

On obtient en différenciant cette relation par rapport à x :

$$(2-4) \quad dN = N_0 \cdot N_a \cdot \sigma_{ph} \cdot dx$$

En comparant l'équation (2-4) à la relation (2-1) $dN = -\mu_{ph} \cdot N \cdot dx$, on peut écrire :

$$(2-5) \quad \mu_{ph} = \sigma_{ph} \cdot N_a$$

On démontrerait de la même façon que, si on appelle σ_D la section efficace de diffusion :

$$(2-6) \quad \mu_D = \sigma_D \cdot N_e$$

avec N_e = nombre d'électrons par unité de volume du matériau absorbant.

Pour un élément on peut calculer N_a et N_e en fonction de sa masse atomique A et de son numéro atomique Z .

$$(2-7) \quad N_a = \frac{N_A \cdot \rho}{A}$$

$$(2-8) \quad N_e = Z \cdot N_a$$

avec ρ = masse spécifique du matériau.

Les coefficients d'absorption linéaire de la relation (2-2) peuvent alors s'écrire :

$$(2-9) \quad \mu_{ph} = \sigma_{ph} \cdot \frac{\rho \cdot \lambda_0}{A}$$

$$(2-10) \quad \mu_D = \sigma_D \cdot Z \cdot \frac{\rho \cdot \lambda_0}{A}$$

Ces relations introduisent le coefficient d'absorption massique. Les équations (2-2), (2-9) et (2-10) permettent en effet d'écrire :

$$(2-11) \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ph} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_D = \sigma_{ph} \cdot \frac{\lambda_0}{A} + \sigma_D \cdot \frac{Z \cdot \lambda_0}{A}$$

La section efficace d'absorption photoélectrique ne dépend que de la longueur d'onde des photons absorbés et de la nature des atomes qui les absorbent. Pour un élément donné, σ_{ph} n'est fonction que de la longueur d'onde des photons incidents. La section efficace de diffusion ne dépend pas de la longueur d'onde du rayonnement mais elle est fonction du nombre atomique Z de l'élément absorbant. σ_D est d'autant plus grande que Z est petit.

2.1.1.3. Calcul du coefficient d'absorption massique d'un mélange de composition connue.

Pour illustrer l'utilisation de la notion de section efficace d'absorption nous allons démontrer que le coefficient d'absorption massique d'une matrice complexe de composition connue est donné par la relation :

$$(2-12) \quad \frac{\mu}{\rho} = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \cdot c_i$$

Les symboles qui suivent sont utilisés dans la démonstration :

x = Épaisseur du matériau absorbant.

N_0 = Nombre de photons incidents par unité de surface et de temps.

N_{phi} = Nombre de photons ayant subi l'effet photoélectrique avec les atomes de l'élément (i).

N_{Di} = Nombre de photons ayant été diffusés par les atomes de l'élément (i).

N_{ph} = Nombre total de photons ayant subi l'effet photoélectrique.

N_D = Nombre total de photons ayant été diffusés.

N_{ai} = Nombre d'atomes de l'élément (i) par unité de volume.

N_{ei} = Nombre d'électrons fournis par les atomes de l'élément (i) par unité de volume ($N_{ei} = Z \cdot N_{ai}$).

σ_{phi} = Section efficace d'absorption photoélectrique des atomes de l'élément (i).

σ_{Di} = Section efficace de diffusion des atomes de l'élément (i).

μ_i = Coefficient d'absorption linéaire de l'élément (i).

μ_{phi} = Coefficient d'absorption linéaire photoélectrique de l'élément (i).

μ_{Di} = Coefficient d'absorption linéaire de diffusion de l'élément (i).

μ = Coefficient d'absorption linéaire global de la matrice.

- A_i = Masse atomique de l'élément (i).
 ρ_i = Masse spécifique de l'élément (i).
 ρ = Masse spécifique globale de la matrice.
 c_i = Concentration de l'élément (i).
 Z_i = Nombre atomique de l'élément (i).

Le nombre de photons absorbés par l'élément (i) s'écrit :

$$(2-13) \quad N_{phi} + N_{Di} = N_0 \cdot x (N_{ai} \cdot \sigma_{phi} + N_{ai} \cdot \sigma_{Di})$$

Le nombre total de photons absorbés par la matrice en résulte :

$$(2-14) \quad N_{ph} + N_D = N_0 \cdot x \left(\sum_i N_{ai} \cdot \sigma_{phi} + \sum_i N_{ei} \cdot \sigma_{Di} \right)$$

Pour introduire les concentrations et les coefficients d'absorption massique des éléments constituant le mélange dans la relation (2-14), remarquons que :

$$(2-15) \quad c_i = \frac{N_{ai} \cdot A_i / \mathcal{N}}{\rho}$$

soit encore :

$$(2-16) \quad N_{ai} = \frac{\rho \cdot \mathcal{N} \cdot c_i}{A_i}$$

et :

$$(2-17) \quad N_{ei} = Z_i \cdot N_{ai} = \frac{\rho \cdot \mathcal{N} \cdot c_i \cdot Z_i}{A_i}$$

en outre :

$$(2-18) \quad \sigma_{phi} = \frac{\mu_{phi} \cdot A_i}{\rho_i \cdot \mathcal{N}}$$

$$(2-19) \quad \sigma_{Di} = \frac{\mu_{Di} \cdot A_i}{\rho_i \cdot \mathcal{N} \cdot Z_i}$$

En remplaçant $\sigma_{phi} \cdot N_{ai}$ et $\sigma_{Di} \cdot N_{ei}$ par leur valeur dans la relation (2-14) il vient :

$$(2-20) \quad N_{ph} + N_D = N_0 \cdot x \cdot \rho \cdot \left(\sum_i \frac{\mu_{phi}}{\rho_i} \cdot c_i + \sum_i \frac{\mu_{Di}}{\rho_i} \cdot c_i \right)$$

La relation (2-1) de définition du coefficient d'absorption linéaire permet d'écrire :

$$(2-21) \quad \mu = \rho \cdot \left(\sum_i \frac{\mu_{ph i}}{\rho_i} \cdot c_i + \sum_i \frac{\mu_{vi}}{\rho_i} \cdot c_i \right)$$

$$(2-22) \quad \frac{\mu}{\rho} = \sum_i \frac{c_i}{\rho_i} \cdot (\mu_{ph i} + \mu_{vi})$$

$$(2-23) \quad \frac{\mu}{\rho} = \sum_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \cdot c_i$$

ce qui démontre la relation proposée.

Comme nous n'avons formulé aucune hypothèse restrictive quant à la nature du matériau absorbant cette règle est valable pour tous les mélanges que l'on peut considérer comme homogènes à l'échelle macroscopique. Elle est donc en particulier applicable aux composés définis au sens de la chimie. Remarquons que le schéma de la précédente démonstration pourrait également s'appliquer au cas d'un matériau de composition hétérogène.

2.1.1.4. *Variation du coefficient d'absorption massique d'un élément en fonction de la longueur d'onde du rayonnement absorbé. Notion de discontinuité d'absorption.*

Le coefficient d'absorption massique d'un élément varie en fonction de la longueur d'onde des photons X absorbés. Sa loi de variation présente des discontinuités pour certaines longueurs d'ondes. Pour expulser un photo-électron du niveau d'énergie qu'il occupe les photons incidents doivent posséder une énergie supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur ce niveau; il en résulte que le nombre de photons absorbés sera grand pour des photons incidents de longueur d'onde juste inférieure à la longueur d'onde correspondant au travail d'extraction d'un électron et nul pour les longueurs d'ondes plus grandes. La figure 1 illustre ce phénomène.

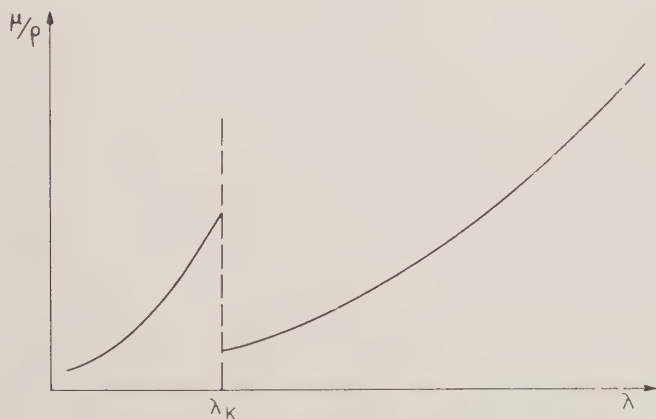


FIG. 1. — Variation du coefficient d'absorption massique d'un élément en fonction de la longueur d'onde au voisinage de sa discontinuité K

La relation 2-24 représente assez bien la variation du coefficient massique d'absorption entre deux discontinuités :

$$(2-24) \quad \mu/\rho = K \lambda^3 + (\mu/\rho)_{\text{diffusion}}$$

avec $K = \text{cst}$ et $(\mu/\rho)_{\text{diff.}} = \text{cst}$.

Le tableau II donne la valeur des paramètres utilisés dans la relation (2-24) d'après CLARK [2].

TABLEAU II

Formules types exprimant le coefficient d'absorption massique μ/ρ , en fonction de la longueur d'onde

Absorbant	λ	μ/ρ
Al.....	0,1 – 0,4	$14,45 \lambda^3 + 0,15$
Al.....	0,4 – 0,7	$14,30 \lambda^3 + 0,16$
Fe	0,1 – 0,3	$110 \lambda^3 + 0,18$
Co.....	0,1 – 0,3	$124 \lambda^3 + 0,18$
Ni	0,1 – 0,3	$145 \lambda^3 + 0,20$
Cu.....	0,1 – 0,6	$147 \lambda^3 + 0,5$
Mo.	0,1 – 0,35	$450 \lambda^3 + 0,4$
Mn.....	$> \lambda K_{\text{abs}}$	$51,5 \lambda^3 + 1,0$
Ag.....	0,1 – 0,4	$+ 603 \lambda^3 + 0,7$
Ag.....	$> \lambda K_{\text{abs}}$	$86 \lambda^3 + 0,6$
Pb.....	$> \lambda K_{\text{abs}}$	$510 \lambda^3 + 0,75$

2.1.1.5. Calcul de la section efficace d'ionisation d'un élément sur son niveau K par des photons de longueur d'onde inférieure à λ_K .

Le calcul du nombre d'ionisations K produites par un pinceau de photons X transportant N photons par seconde et par unité de surface d'un absorbeur en forme de plaque plane mince d'épaisseur dx nécessite la connaissance de

la section efficace d'absorption photoélectrique du matériau absorbant. Cette section efficace d'absorption photoélectrique s'appelle encore section efficace d'ionisation. La relation 2-4 permet en effet d'écrire :

$$(2-4) \quad dN = N_0 \cdot N_a \cdot \sigma_{ph} \cdot dx$$

avec :

dN = Nombre d'ionisations produites.

N_0 = Nombre de photons incidents par unité de surface de l'absorbeur.

N_a = Nombre d'atomes par unité de volume

$$(2-7) \quad \left(N_a = \frac{\mathfrak{N} \cdot \rho}{A} \right)$$

σ_{ph} = Section efficace d'ionisation.

dx = Épaisseur du matériau.

La section efficace d'ionisation est liée au coefficient d'absorption massique par la relation (2-9) :

$$(2-9) \quad \mu_{ph} = \sigma_{ph} \cdot \frac{\rho \mathfrak{N}}{A}$$

Il est donc nécessaire de connaître le coefficient d'absorption massique photoélectrique d'un matériau pour calculer sa section efficace d'ionisation.

Dans le cas d'un élément pur PHILIBERT [4] montre que l'on peut estimer le coefficient d'absorption massique photoélectrique à l'aide de la courbe $\mu/\rho = f(\lambda)$. Cette courbe comporte deux branches autour de la discontinuité K, branches que nous appellerons L pour les longueurs d'onde supérieures à λ_k et K pour les longueurs d'ondes inférieures. Le rapport entre le coefficient massique d'absorption photoélectrique et le coefficient massique d'absorption total (fig. 2) est égal à :

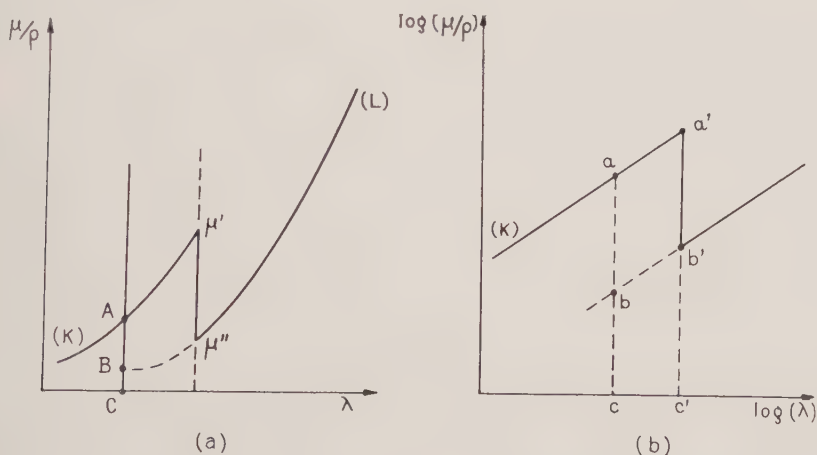


FIG. 2. — Courbe de variation du coefficient d'absorption massique d'un élément autour de sa discontinuité K
a. En coordonnées ordinaires
b. En coordonnées bilogarithmiques

$$(2-25) \quad Q_k = \frac{A B}{A C} = \frac{A C - B C}{A C} = \frac{A C/B C - 1}{A C/B C}$$

Pour calculer le rapport AC/BC considérons la courbe $\mu/\rho = f(\lambda)$ en coordonnées bilogarithmiques. Les branches K et L peuvent être représentées par des droites avec une bonne approximation (relation 2-24) pour les éléments de numéro atomique supérieur à 22. Les branches K et L sont parallèles de sorte que :

$$(2-26) \quad ab = a' b' = \log \mu' - \log \mu'' = \log (\mu'/\mu'')$$

Nous pouvons écrire :

$$(2-27) \quad \log (A C/B C) = \log (A C) - \log (B C) = ac - bc = ab = \log (\mu'/\mu'')$$

d'où :

$$(2-28) \quad A C/B C = \mu'/\mu'' = r_K$$

on a donc :

$$(2-29) \quad Q_K = \frac{r_K - 1}{r_K}$$

2.1.2. DIFFUSION COHÉRENTE.

La diffusion cohérente des rayons X par les électrons optiques des atomes s'effectue, comme son nom l'indique, sans changement de longueur d'onde. La formule de THOMSON rend compte de l'intensité du faisceau diffusé :

$$(2-30) \quad I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 \cdot c^4} \frac{(1 + \cos^2 2 \theta)}{2}$$

θ est l'angle entre les vecteurs d'ondes incidente et diffusée.

2.1.3. DIFFUSION COMPTON.

L'effet COMPTON est une diffusion avec changement de longueur d'onde. On l'interprète en admettant qu'un photon X peut céder de l'énergie à un électron libre ou faiblement lié (électron optique). Si l'électron était préalablement au repos, il acquiert de ce fait une certaine énergie cinétique de recul.

Le changement de longueur d'onde résultant de la perte d'énergie du photon X est donné par la relation 2-31 :

$$(2-31) \quad \Delta \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \varphi)$$

avec :

h = Constante de Planck.

m = Masse de l'électron.

c = Vitesse de la lumière.

φ = Angle que font le rayon incident et le rayon diffusé.

L'importance de l'effet COMPTON dépend du nombre atomique de l'élément diffusant.

Il est pratiquement inexistant dans le cas du plomb et total pour le lithium. La mécanique ondulatoire permet de démontrer que la diffusion est totalement incohérente pour un électron libre.

2.1.4. EFFET PHOTOÉLECTRIQUE.

Un photon X peut être capturé par le cortège électronique d'un atome et donner lieu à l'expulsion d'un électron d'une des couches internes. Ce phénomène porte le nom d'effet photoélectrique. La place ainsi laissée vide sur un niveau d'énergie peut être comblée par un électron d'une couche plus externe et donner lieu au phénomène de fluorescence ou à l'effet AUGER.

2.1.4.1. Rayonnement de fluorescence.

Le transfert d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un quantum d'énergie. Dans le cas de l'effet photoélectrique, la transition se faisant vers le niveau d'énergie le plus bas, il y a émission d'un photon de fluorescence. Le photon de fluorescence ainsi créé peut traverser le cortège électronique et sortir de l'atome ou bien être absorbé au cours de cette traversée. Dans le premier cas il y a émission d'un photon de fluorescence X et dans le deuxième cas il y a expulsion d'un électron AUGER.

2.1.4.2. Effet Auger.

Lorsqu'un photon de fluorescence est capturé au cours de la traversée du cortège électronique de l'atome qui l'a créé, cette absorption s'accompagne de l'émission d'un photoélectron qui porte alors le nom d'électron AUGER. L'importance de l'effet AUGER croît lorsque le numéro atomique de l'élément décroît.

2.1.4.3. Définition du rendement quantique de fluorescence.

Par définition le rendement quantique de fluorescence d'une transition est le rapport entre le nombre de transitions radiatives et le nombre de transitions totales qui ont lieu. C'est encore la probabilité pour qu'une transition s'accompagne de l'émission d'un photon X.

$$(2-31) \quad \omega = \frac{N_R}{N_R + N_A}$$

avec :

N_R = Nombre de transitions radiatives.

N_A = Nombre de transitions non radiatives (effet AUGER).

ω = Rendement de fluorescence.

Le rendement de fluorescence varie avec le numéro atomique pour une transition donnée. Diverses relations empiriques rendent compte de cette variation. Nous citerons la formule d'ARENDS et celle de LABERRIGUE FROLLOW et RADVANYI valable pour les raies K :

Formule d'ARENDS :

$$(2-32) \quad \omega_K = \frac{0,957 Z^4}{0,984 \cdot 10^6 + Z^4}$$

Formule de LABERRIGUE FROLLOW et RADVANYI (fig. 3) :

$$(2-33) \quad \left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K} \right)^{1/4} = -0,0217 + 0,03318 Z - 1,14 \cdot 10^{-6} Z^3$$

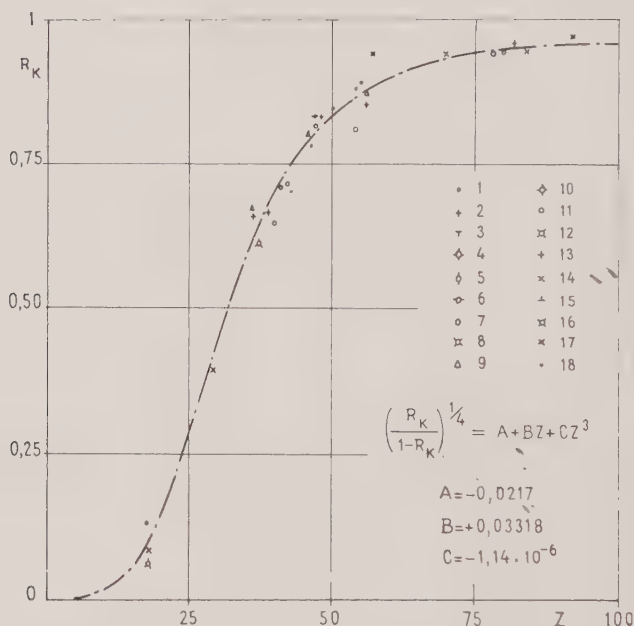


FIG. 3. — Relation de LABERRIGUE FROLLOW et RADVANYI exprimant le rendement de fluorescence K

Pour les raies L, il n'existe pas de formules semblables mais on peut trouver les rendements quantiques de fluorescence des raies L dans la littérature.

2.1.4.4. *Expression de l'intensité du rayonnement de fluorescence émis par une couche mince dx de matériau située à une distance x de la surface libre d'un échantillon irradié par un rayonnement X d'intensité I_0 .*

Soit à établir l'expression du rayonnement de fluorescence émis par une couche mince de matériau d'épaisseur dx située à la distance x de la surface libre d'un échantillon irradié par un rayonnement X d'intensité I_0 . Nous appellerons a l'angle d'incidence du rayonnement primaire et a' l'angle d'émergence du rayonnement de fluorescence.

Le trajet du rayonnement primaire dl dans la couche mince d'épaisseur dx est donné par :

$$(2-34) \quad dl = dx / \cos(a)$$

L'intensité primaire absorbée par la couche d'épaisseur dx s'écrit alors :

$$(2-35) \quad dI = I(x) \cdot u_p \cdot dl \cdot \rho$$

avec :

$$(2-36) \quad u_p = C_1 \cdot u_{1p} + c_2 \cdot u_{2p} + \dots$$

et :

ρ = Masse spécifique du matériau.

c_i = Concentration de l'élément i .

u_{ip} = Coefficient d'absorption massique de l'élément i pour le rayonnement primaire.

L'intensité primaire absorbée par l'élément i est donc donnée par la relation :

$$(2-37) \quad dI_i = I(x) \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot \rho \cdot dx / \cos(a)$$

La relation (2-35) permet le calcul de $I(x)$:

$$(2-35 \text{ bis}) \quad dI/I(x) = u_p \cdot \rho \cdot dx / \cos(a)$$

soit encore en remarquant que dI est négatif :

$$(2-38) \quad I(x) = I_0 \cdot \exp[-\rho \cdot u_p \cdot x / \cos(a)]$$

La relation (237) s'écrit alors :

$$(2-39) \quad dI_i = I_0 \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot \rho \cdot dx / \cos(a) \cdot \exp[-\rho \cdot u_p \cdot x / \cos(a)]$$

Si on pose comme il est d'usage de le faire $z = \rho \cdot x / \cos(a)$, elle devient :

$$(2-40) \quad dI_i = I_0 \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot \exp(-z \cdot u_p) \cdot dz$$

Le nombre d'ionisations provoquées par les photons primaires sur un niveau d'énergie de l'élément i dans la couche d'épaisseur dx s'obtient en multipliant dI_i par le rapport Q défini par la relation (2-29) :

$$(2-41) \quad N_i = I_0 \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot \exp(-z \cdot u_p) \cdot (1 - 1/r)$$

Le nombre de photons X de fluorescence émis s'obtient en multipliant le nombre d'ionisations créées par le rendement quantique de fluorescence :

$$(2-42) \quad dI_f = I_0 \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot \exp(-z \cdot u_p) \cdot (1 - 1/r) \cdot \omega \cdot dz$$

L'intensité émergeant de la surface libre du matériau s'écrira en tenant compte de l'absorption du rayonnement de fluorescence émis par la couche d'épaisseur dx :

$$(2-43) \quad dI_f = I_0 \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot \exp(-z \cdot u_p) \cdot (1 - 1/r) \cdot \omega \cdot \exp(-z' \cdot u_f) \cdot dz$$

avec :

$$z' = \rho \cdot x / \cos(a')$$

La relation (2-43) exprime l'intensité émise par un élément situé dans une couche mince d'un matériau à une profondeur dx qui émerge de la surface libre dans une direction déterminée. On peut l'écrire sous une forme légèrement plus simple (2-43 bis) :

$$(2-43 \text{ bis}) \quad dI_f = I_0 \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot \exp(-z \cdot u_p + z' \cdot u_f) \cdot (1 - 1/r) \cdot \omega \cdot dz$$

Dans le cas où le rayonnement de fluorescence est uniquement créé par le rayonnement primaire, la relation (2-43) s'intègre très facilement pour une plaque infiniment épaisse ou non. Dans le premier des cas qui est le seul qui nous intéresse, on obtient :

$$(2-44) \quad I = I_0 \cdot c_i \cdot u_{ip} \cdot (1 - 1/r) \cdot \omega \cdot \rho / \cos(a) / [\rho \cdot u_p / \cos(a) + \rho \cdot u_f / \cos(a')]$$

La relation (2-44) permet d'étudier la variation de I en fonction de la concentration. Cette étude classique se fait le plus souvent en calculant le rapport I/I_p entre l'intensité I émise par un échantillon de concentration c_i et celle I_p qu'émettrait l'élément pur ($c = 1$). Dans ces conditions si on suppose les angles d'incidence et d'émergence égaux pour plus de simplicité, ce rapport s'écrit :

$$(2-45) \quad I/I_p = c_i \cdot (u_{ip} + u_{if}) / (c_1 \cdot u_{1p} + \dots + c_i \cdot u_{ip} + \dots + (c_1 \cdot u_{1f} + \dots + c_i \cdot u_{if} + \dots))$$

Appelons c'_1, c'_2 , etc., les concentrations des éléments 1, 2 etc., dans la matrice, c'est-à-dire dans le matériau considéré comme un mélange de l'élément i et du reste. Nous pouvons écrire :

$$c_1 = c'_1 \cdot (1 - c_i), \text{ etc. } \dots$$

La relation 2-45 s'écrit alors en posant : $u_{ip} + u_{if} = A$

$$(2-46) \quad I/I_p = A \cdot c_i / A \cdot c_i + (1 - c_i) \cdot [c'_1 (u_{1p} + u_{1f}) + \dots]$$

soit encore :

$$(2-47) \quad I/I_p = A \cdot c_i / A \cdot c_i + (1 - c_i) \cdot (m_p + m_f)$$

avec :

$$m_p = c'_1 \cdot u_{1p} + \dots$$

$$m_f = c'_1 \cdot u_{1f} + \dots$$

En posant :

$$u_{ip} + u_{if}/m_p + m_f = K$$

la relation (2-47) s'écrit finalement :

$$(2-48) \quad I/I_p = c_i/K + (I - K) \cdot c_i$$

Dans le cas simple envisagé le rayonnement de fluorescence est une fonction homographique de la concentration si m_p et m_f sont constants, ce qui revient pratiquement à dire que la composition de la matrice est peu variable.

Notons que si K est égal à 1 la relation est alors linéaire. La figure 4 résume les différents cas possibles.

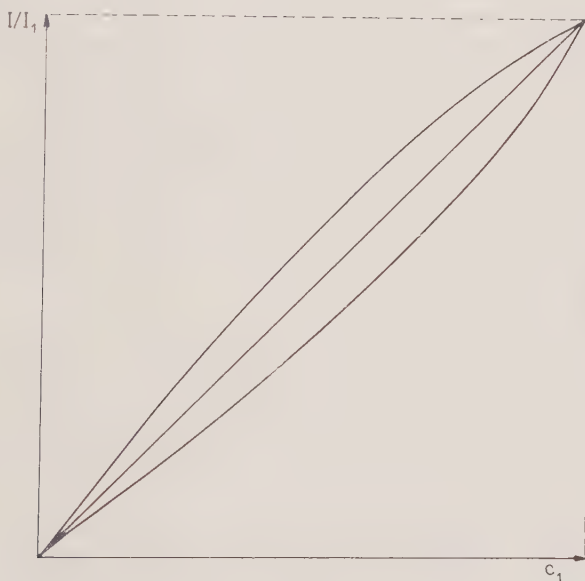


FIG. 4. — Allure des courbes intensité concentration pour un élément contenu dans une matrice dans laquelle seul le rayonnement primaire excite la fluorescence

2.2. EFFETS INTERÉLÉMENTS DANS UNE MATRICE COMPLEXE.

2.2.1. DÉFINITION DES EFFETS INTERÉLÉMENTS.

Le rayonnement primaire n'est pas nécessairement seul à pouvoir créer des photons X de fluorescence. Dans certains cas le rayonnement de fluorescence d'un élément peut exciter celui d'un autre élément, on dit alors qu'il y a transfert radiatif et la relation (2-44) n'est plus valable puisque nous n'avons pas tenu compte de ce phénomène lorsque nous l'avons établie.

La relation (2-44) implique que par le jeu des phénomènes d'absorption l'intensité I dépend des teneurs de tous les éléments présents dans l'échantillon. Certains auteurs donnent à ce phénomène le nom d'effets inter-

éléments. Dans la pratique l'analyste s'intéresse à des matériaux dont la composition est relativement peu variable ce qui permet dans ce cas le dosage d'un élément avec une courbe d'étalonnage unique, les coefficients m_p et m_f pouvant être alors considérés comme constants. S'il n'en est rien, il est toujours possible d'imaginer une correction simple (linéaire en fonction de la concentration) pour tenir compte des effets des éléments perturbateurs. En résumé les effets interéléments résultant des différences d'absorption pouvant exister pour le rayonnement primaire et celui de fluorescence entre divers échantillons sont le plus souvent négligeables dans les cas pratiques que rencontre l'analyste ou à tout le moins aisément corrigearables lorsque l'on ne peut plus les négliger.

Dans le cas où il y a transfert radiatif d'un élément à un autre, le calcul de l'intensité de fluorescence devient quelque peu plus compliqué puisque nous devons ajouter un ou plusieurs termes à la relation (2-43). En fait, la complexité du problème à résoudre croît très rapidement avec le nombre de transferts radiatifs à envisager. SHERMANN et ensuite RENAUD ont traité ce problème dans le cas de deux transferts radiatifs pour le premier et dans le cas général pour le second. Malheureusement les calculs de RENAUD aussi bien que ceux de SHERMANN sont inutilisables en pratique.

Nous empruntons à SHERMANN la relation liant intensité et concentration dans le cas d'un seul transfert radiatif. Nous admettrons que le rayonnement de fluorescence de l'élément 1 excite l'élément 2.

$$(2-49) \quad I_{f2} = \frac{\omega_2 \cdot (1 - 1/r_2) \cdot c_2 \cdot u_{2p} / \cos(a)}{u_p / \cos(a) + u_{f2} / \cos(a)} + \frac{\omega_1 \cdot (1 - 1/r_1) \cdot c_1 \cdot u_{1p} \cdot \omega_2 \cdot (1 - 1/r_2) \cdot c_2 \cdot u_{f21} / \cos(a)}{u_p / \cos(a) + u_{f2} / \cos(a)}$$

$$[\cos(a)/u_p \cdot \log(u_p/u_{f1} \cdot \cos a + 1) + \cos(a')/u_{f2} \cdot \log(u_{f2}/u_{f1} \cdot \cos a' + 1)]$$

avec :

u_{ip} = Coefficient d'absorption massique de l'élément i pour la radiation primaire.

u_{ifj} = Coefficient d'absorption massique de l'élément i pour la radiation de fluorescence de l'élément j .

Les autres symboles utilisés ont les mêmes significations que précédemment. La relation (2-49) illustre la complexité du problème que l'analyste doit résoudre dans un tel cas. Les effets interéléments qui résultent des transferts radiatifs sont beaucoup plus difficiles à contrôler que dans le cas des phénomènes d'absorption, car il est alors difficile de justifier des corrections linéaires.

2.2.2. EFFETS INTERÉLÉMENTS DANS LES ACIERS INOXYDABLES.

Les aciers inoxydables dont l'analyse fait l'objet de ce rapport peuvent être considérés, en première approximation, comme des alliages ternaires de fer, de nickel et de chrome. Les phénomènes de transfert radiatif sur les niveaux K étant les plus importants lorsque les différences de numéro atomique sont égales à 2 pour les éléments de numéro atomique supérieur à 22 et à 1 pour

les éléments de numéro atomique inférieur, les aciers inoxydables au chrome et au nickel seront le siège de phénomènes de transferts particulièrement intenses; la figure 5 schématise ces phénomènes.

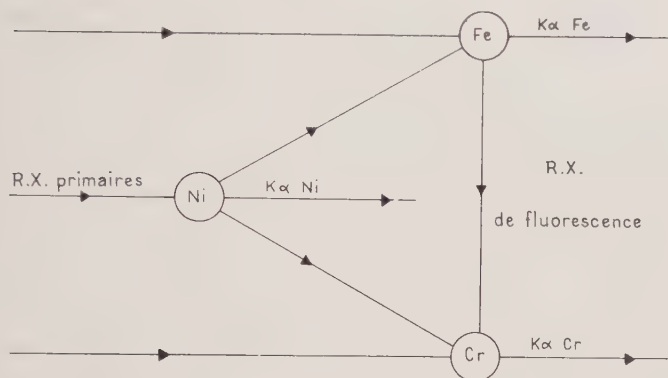


FIG. 5. — Schéma simplifié des phénomènes de transferts radiatifs dans les aciers inoxydables

La raie K du nickel ($Z = 28$) va exciter sélectivement la raie K du fer ($Z = 26$) et à un moindre degré celle du chrome ($Z = 24$), et la raie K du fer va exciter à son tour la raie K du chrome. Les effets seront donc dans ce cas uniquement dus aux phénomènes d'absorption pour le nickel, dus aux phénomènes d'absorption et à un transfert radiatif pour le fer et enfin dus à un double transfert radiatif pour le chrome.

Dans le cas du nickel les coefficients d'absorption du fer et du chrome n'étant pas trop différents pour sa raie K (fig. 6) $(u/\rho)_{Fe} = 397$, $(u/\rho)_{Cr} = 319$, les phénomènes d'absorption sont assez bien représentés par la relation (2-48).

$$(2-48 \text{ bis}) \quad I_{Ni}/I_{Ni \text{ pur}} = c_{Ni}/K + (1 - K) \cdot c_{Ni}$$

Le calcul montre de plus que dans l'hypothèse d'un alliage de teneurs moyennes voisines de 0,7 pour le Fer, 0,2 pour le Chrome et 0,1 pour le Nickel, le coefficient K est peu différent de 1 puisqu'on le trouve égal à 0,95. La courbe d'étalonnage du Nickel sera donc pratiquement une droite et il n'y aura pas lieu de faire des corrections d'effets interéléments dans la gamme de concentrations visée.

La relation (2-49) nous permet de prédire que les intensités des raies K de fluorescence du fer et du chrome dépendront de façon complexe de la composition des échantillons irradiés. Pour surmonter cette difficulté, on peut soit essayer d'imaginer une méthode de correction des résultats fondée sur les relations précédemment démontrées, soit promouvoir une méthode de dilution dans un solvant solide ou liquide qui atténuera les effets interéléments.

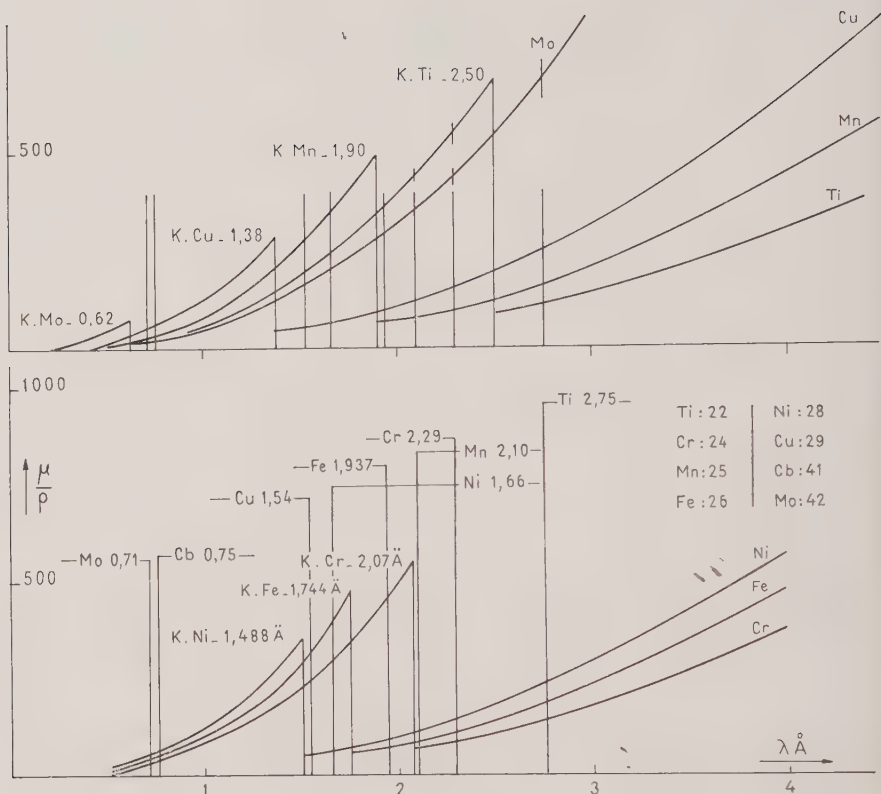


FIG. 6. — Coefficients d'absorption massique et raies K des éléments présents dans les aciers inoxydables

2.2.3. PRINCIPE DES CORRECTIONS DE MARTI.

Le principe des corrections d'effets interéléments imaginé par MARTI est fondé sur la relation (2-45) :

$$(2-45 \text{ bis}) \quad I/I_1 = c_i \cdot (u_{ip} + u_{if}) / c_1 \cdot (u_{1p} + u_{1f}) + \dots + c_i \cdot (u_{ip} + u_{if}) + \dots$$

$$(2-45 \text{ ter}) \quad I/I_1 = c_i \cdot a_i / a_1 \cdot c_1 + \dots + a_i \cdot c_i + \dots$$

Cette relation peut encore s'écrire :

$$(2-50) \quad I \cdot (a_1 \cdot c_1 + \dots + a_i \cdot c_i + \dots) = I_1 \cdot a_i \cdot c_i = b_i \cdot c_i$$

Si on appelle intensité corrigée I_{cor} , le premier membre de la relation (2-50) cette dernière est proportionnelle à la concentration à mesurer. Les coefficients a_i sont alors les coefficients de correction de MARTI.

En toute rigueur la relation (2-50) n'est valable que dans le cas où les effets interéléments résultent uniquement des phénomènes d'absorption; MARTI a fait l'hypothèse que cette relation pouvait encore être utilisée lorsqu'il existe des transferts radiatifs. Cette hypothèse est difficile à justifier théoriquement et seule sa confrontation avec l'expérience peut permettre de la confirmer ou de l'infirmier.

Lorsque les seuls phénomènes d'absorption sont en cause, les coefficients de MARTI sont proportionnels aux coefficients d'absorption mais il n'en est plus de même lorsque les phénomènes de transferts radiatifs sont à considérer. Les corrections à envisager sont alors très importantes et les coefficients de corrections dépendent de façon compliquée des coefficients d'absorption. MARTI a proposé de mesurer ses coefficients de correction pour une famille d'alliage donnée à l'aide d'une série d'échantillons étalons convenablement choisis. Ces échantillons permettent d'obtenir autant de relations identiques à l'équation (2-50) qu'il y a d'étalons et le système d'équations obtenu est ensuite traité par la méthode des moindres carrés pour calculer les coefficients de correction. L'expérience confirme que les coefficients de correction ainsi mesurés sont proportionnels aux coefficients d'absorption dans le cas où il n'y a que des effets d'absorption.

2.2.4. PRINCIPE DE LA PERLE DE BORAX.

L'utilisation du borax ($B_4O_7Na_2$) comme solvant à l'état solide permettant de mener à bien des analyses par spectrométrie de fluorescence X sur solution est originalement due à CLAISSE. Si on dilue l'échantillon à analyser dans un solvant adéquat, l'intensité de la radiation de fluorescence qu'il pourra émettre est correctement représentée par la relation (2-48) :

$$(2-48) \quad I/I_1 = c/K + (1 - K) \cdot c$$

K étant alors quasi parfaitement constant d'un échantillon à un autre. Si de plus K est peu différent de 1 et si le domaine de concentrations à mesurer n'est pas trop étendu, la courbe d'étalonnage est pratiquement une droite.

Le borax anhydre est un fondant quasi universel auquel on ajoute habituellement un oxydant énergique pour favoriser l'attaque. On peut rapprocher le facteur K de 1 en ajoutant un élément lourd en concentration convenable. CLAISSE propose une addition de bioxyde de baryum.

3. PROBLÈMES POSÉS PAR L'ANALYSE DES ACIERS INOXYDABLES

3.1. GÉNÉRALITÉS.

L'analyse des aciers inoxydables se heurte à des problèmes de deux sortes. L'existence d'effets interéléments très importants dans le cas du dosage du chrome interdit pratiquement d'envisager ce dernier avec une méthode d'analyse sur échantillon massif. Cette difficulté liée aux caractéristiques du phénomène de fluorescence X lui-même se rencontrerait également si on envisageait le dosage du fer et elle constitue le premier problème à résoudre.

Les échantillons se présentent parfois sous forme de fils (baguettes de soudure), il n'est plus possible d'envisager une analyse sur échantillon massif et il faut alors nécessairement recourir à une méthode d'analyse sur solution qui permet de résoudre ce second problème lié à l'échantillonnage.

3.2. ANALYSE SUR ÉCHANTILLON MASSIF ET CORRECTIONS DE MARTI.

Une analyse sur échantillon massif nécessitant l'intervention de la méthode de correction de MARTI pour le dosage du chrome, nous avons utilisé les coefficients de correction qu'il a calculés pour mener à bien nos travaux. Le tableau III donne ces coefficients :

TABLEAU III

Coefficients de correction de MARTI pour le fer et le chrome

Raie	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	W
Cr.K.	2,13	6,40	1,53	2,40	1,97	1,00	1,33	1,50	1,70	4,40	4,67	4,82
Fe.K.	0,64	2,07	2,36	2,72	0,73	1,00	0,79	0,59	0,50	1,50	1,61	1,75

MARTI a légèrement modifié la relation (2-50) pour calculer ses coefficients de correction en l'écrivant sous la forme :

$$(3-1) \quad I_{\text{corrigée}} = I_{\text{mesurée}} \cdot (b_1 \cdot c_1 + \dots \dots + b_i \cdot c_i + \dots) = A \cdot c_i + B$$

avec :

b_i = Coefficient de correction de MARTI pour l'élément i .

A et B = Pente et ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage.

c_i = Concentration de l'élément i .

En pratique pour le dosage du chrome et du fer dans les aciers inoxydables, nous devons utiliser les corrections de MARTI pour dresser les courbes d'étalonnage, c'est-à-dire pour calculer : A_{Cr} , A_{Fe} , B_{Cr} et B_{Fe} et pour calculer les concentrations en fer et en chrome à l'aide de ces courbes d'étalonnage. Plusieurs façons de procéder sont alors possibles, car nous disposons de trois équations linéaires pour calculer deux inconnues. Le système de ces trois équations linéaires est le suivant :

$$(3-2) \quad \begin{aligned} A_{\text{Cr}} \cdot c_{\text{Cr}} + B_{\text{Cr}} &= I_{\text{Cr mes.}} \cdot (b_1 \cdot c_1 + \dots \dots + c_{\text{Fe}} + 2,4 \cdot c_{\text{Cr}} + \dots) \\ A_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{Fe}} + B_{\text{Fe}} &= I_{\text{Fe mes.}} \cdot (b_2 \cdot c_1 + \dots \dots + c_{\text{Fe}} + 2,72 \cdot c_{\text{Cr}} + \dots) \\ c_1 + c_2 + \dots \dots + c_{\text{Cr}} + c_{\text{Fe}} + \dots &= 1 \end{aligned}$$

avec :

b_1 = Coefficients de correction pour le chrome.

b_2 = Coefficients de correction pour le fer.

Ce système de trois équations linéaires peut être traité par la méthode des moindres carrés ou être ramené à un système de deux équations linéaires indépendantes en remplaçant dans la première et la deuxième équation les concentrations c_{Cr} et c_{Fe} par leur expression tirée de la troisième. Les deux méthodes peuvent être utilisées la première étant toutefois plus difficile à mettre en œuvre dans la pratique.

3.3. ANALYSE SUR SOLUTION SOLIDE — MÉTHODE DE LA PERLE DE BORAX.

Les effets interéléments sont considérablement atténués lorsque l'on travaille sur une solution diluée de l'échantillon à analyser dans un solvant convenable.

Nous avons choisi de travailler sur une solution solide en raison des multiples avantages que cette méthode présente. Des essais sur solution liquide en milieu acide se sont d'ailleurs heurtés à de grosses difficultés les solutions n'étant pas stables dans le temps. La méthode de CLAISSE qui utilise le borax anhydre comme solvant nous a paru être la plus facile à mettre en œuvre en raison du nombre déjà considérable d'applications qu'elle a suscité. L'adjonction de bioxyde de baryum comme alourdissant devrait faciliter l'attaque et diminuer la courbure des courbes d'étalonnage.

4. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ

4.1. LE GÉNÉRATEUR HAUTE TENSION ET LES TUBES A RAYONS X.

L'appareillage utilisé est de marque SIEMENS. Les caractéristiques principales du générateur sont les suivantes :

Puissance maximum : 2 000 W.

Tension maximum : 60 KV.

Courant maximum : 50 mA.

Stabilisation magnétique de la tension du réseau :

à $\pm 1 \%$ pour $\Delta V/V = \pm 10 \%$.

Stabilisation électronique de la haute tension : à $\pm 0,1 \%$.

Stabilisation électronique du débit du tube : à $\pm 0,1 \%$.

Les tubes à rayons X sont équipés l'un d'une anticathode de tungstène, l'autre d'une anticathode de chrome. Ils peuvent dissiper une puissance de 2 kilowatts. Ils sont du type scellé à refroidissement par une chemise d'eau sur la tête du tube.

4.2. LES SPECTROMÈTRES.

Nous disposons de deux spectromètres, l'un travaillant dans l'air pour les éléments de numéro atomique supérieurs à 22 et l'autre travaillant sous vide pour les éléments de nombre atomique inférieurs à 22. Le spectromètre sous vide permet l'analyse des échantillons de numéro atomique compris entre

11 et 22. Il comprend un passeur d'échantillon, une chambre de dispersion et un canal de sortie porte-compteur. Le passeur d'échantillon, peut recevoir trois échantillons. Sa conception autorise le maintien d'un vide primaire d'environ 5.10^{-2} Torr dans la chambre d'analyse. Le porte cristal peut supporter deux cristaux analyseurs placés dos à dos afin de mieux couvrir le domaine de longueur d'onde compris entre 3 et 12 Angströms. Notre appareil est équipé d'un cristal de gypse et d'un cristal de KAP. Le spectromètre sous vide peut recevoir indifféremment un compteur à scintillations ou un compteur à flux gazeux.

Le spectromètre travaillant dans l'air est équipé d'un cristal de fluorure de lithium et d'un compteur à scintillations.

4.3. L'ENSEMBLE DE COMPTAGE.

L'ensemble de mesure comprend deux voies identiques destinées à servir chacun des détecteurs. Ces voies sont constituées par une alimentation haute tension finement stabilisée, un amplificateur linéaire et un discriminateur d'impulsions. L'information fournie par l'une ou l'autre des voies sous forme d'impulsions électriques normalisées est ensuite traitée par une chaîne de comptage à tubes dékatrons qui compte les impulsions ou bien par un système intégrateur qui fournit le nombre moyens d'impulsions par unité de temps. Chaque impulsion correspondant à la détection d'un photon X, la chaîne de comptage donne le nombre de photons détectés pendant un temps prédéterminé et l'intégrateur le nombre de photons par minute. L'intégrateur est en liaison avec un enregistreur dont le mouvement papier est synchrone du mouvement de rotation du goniomètre pour permettre d'enregistrer le spectre d'émission X d'un échantillon. Ce dispositif est particulièrement utile pour faire des analyses qualitatives.

5. ANALYSE SUR ÉCHANTILLON MASSIF RÉSULTATS DES ÉTALONNAGES CORRECTIONS DE MARTI

5.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

GUINIER a montré aux journées internationales de spectroscopie de rayons X de Liège le rôle de l'état de surface de l'échantillon dans l'émission des rayons X de fluorescence. Un calcul simple l'amène à conclure que pour des éléments assez lourds, les rayures de la surface de l'échantillon interviennent dès que leur profondeur atteint environ $1/100$ mm. Nous avons étudié ce phénomène en rayant grossièrement un échantillon d'acier parallèlement à sa plus grande dimension à l'aide d'une toile abrasive à gros grains et en effectuant des comptages sur la raie K du chrome pour plusieurs orientations des stries par rapport à la direction du faisceau incident. Nous avons fait deux mesures dans les positions repérées 1 et 2; ces positions correspondent au parallélisme entre les deux directions précitées dans le cas 1 et à leur orthogonalité dans le cas 2. La figure 7 montre la position de l'échantillon dans l'expérience réalisée.

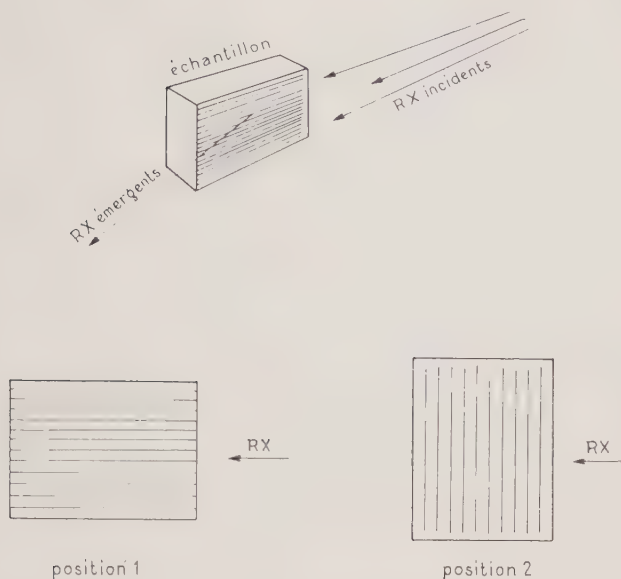


FIG. 7. — Position des stries de l'échantillon utilisé pour étudier l'influence de l'état de surface par rapport au faisceau de rayons X primaires

Les résultats obtenus ont été les suivants :

- 1° 469 947 coups;
- 2° 480 548 coups.

En admettant une erreur statistique de comptage égale à $3\sqrt{N}$ (voir annexe II) (niveau de probabilité = 99,8 %), les mesures ne devraient pas s'écarter de plus de 2 100 coups de leur moyenne, ce qui montre une influence certaine de l'état de surface sur les résultats de comptages conformément aux prévisions de GUINIER.

Pour éviter les erreurs que ce phénomène pourrait provoquer, nous avons fait subir la préparation suivante aux surface irradiées :

- I. Polissage mécanique sur papier abrasif de grains de plus en plus fins.
 - a. Papier 120.
 - b. Papier 240.
 - c. Papier 400.
 - d. Papier 600.
- II. Polissage final à l'alumine. Durée : un quart d'heure.
- III. Lavage à l'eau et séchage au jet d'air.

L'échantillon utilisé dans l'expérience précédente nous a fourni un comptage reproductible de 472 000 coups rigoureusement indépendant de sa position dans le porte-échantillon après avoir subi cette préparation.

5.2. COURBES D'ÉTALONNAGE.

5.2.1. INFLUENCE DU PORTE-ÉCHANTILLON UTILISÉ SUR LES RÉSULTATS.

Le passeur d'échantillon comportant trois logements, nous avons étudié l'influence du porte-échantillon et du logement utilisé sur les résultats des comptages. L'influence du logement utilisé peut être tenue pour négligeable mais il n'en est pas de même dans le cas du porte-échantillon. Les résultats obtenus dépendent du porte-échantillon en dépit du fait qu'ils apparaissent comme identiques à un examen sommaire. Ce phénomène est sans doute dû à diverses causes parmi lesquelles nous retiendrons d'éventuelles différences de surface entre les fenêtres des porte-échantillons et les phénomènes de diffusion qui peuvent varier d'un porte-échantillon à un autre. Nous avons toujours utilisé le même porte-échantillon dans cette étude.

Le choix de la puissance exigé du générateur et du temps de comptage a été dicté par le souci de compter un maximum de coups dans un temps minimal sans risquer la saturation de l'électronique de comptage. D'après Siemens la saturation se produit pour un taux de comptage de 10^6 coups par minute; les réglages que nous avons utilisés respectent cette condition.

5.2.2. COURBES D'ÉTALONNAGE DES ÉLÉMENTS NE NÉCESSITANT PAS L'UTILISATION DES CORRECTIONS DE MARTI.

5.2.2.1. Courbe d'étalonnage du silicium.

Le silicium a été dosé dans les conditions suivantes :

Raie d'analyse : Si K α , $\lambda = 7,126 \text{ \AA}$.

Anticathode : Chrome.

Haute tension du tube : 50 KV.

Débit du tube : 40 mA.

Détecteur : Compteur à flux gazeux, Argon — Méthane 90-10, débit 7 l/h.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 volts, fenêtre 16 volts.

Cristal analyseur : KAP.

Fentes de Soller : 0,40 mm.

Fente d'entrée du compteur : 10 mm.

Temps de comptage : 4 mn.

Echelle de comptage : X1.

Trajet des rayons sous vide primaire.

La figure 8 montre la droite d'étalonnage du silicium entourée de ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 et 99 %. Les équations de la droite d'étalonnage sont les suivantes :

$$(5-1) \quad C_{Si} \% = 30893.10^{-8} \cdot N_{\text{coups}} - 296.10^{-3}$$

$$(5-2) \quad N_{\text{coups}} = 3237 (C_{Si} \% + 296.10^{-3})$$

Le temps de comptage de 4 mn conduit à une sensibilité de :

$$(5-3) \quad S = 809 \text{ coups}/\%/\text{mn}$$

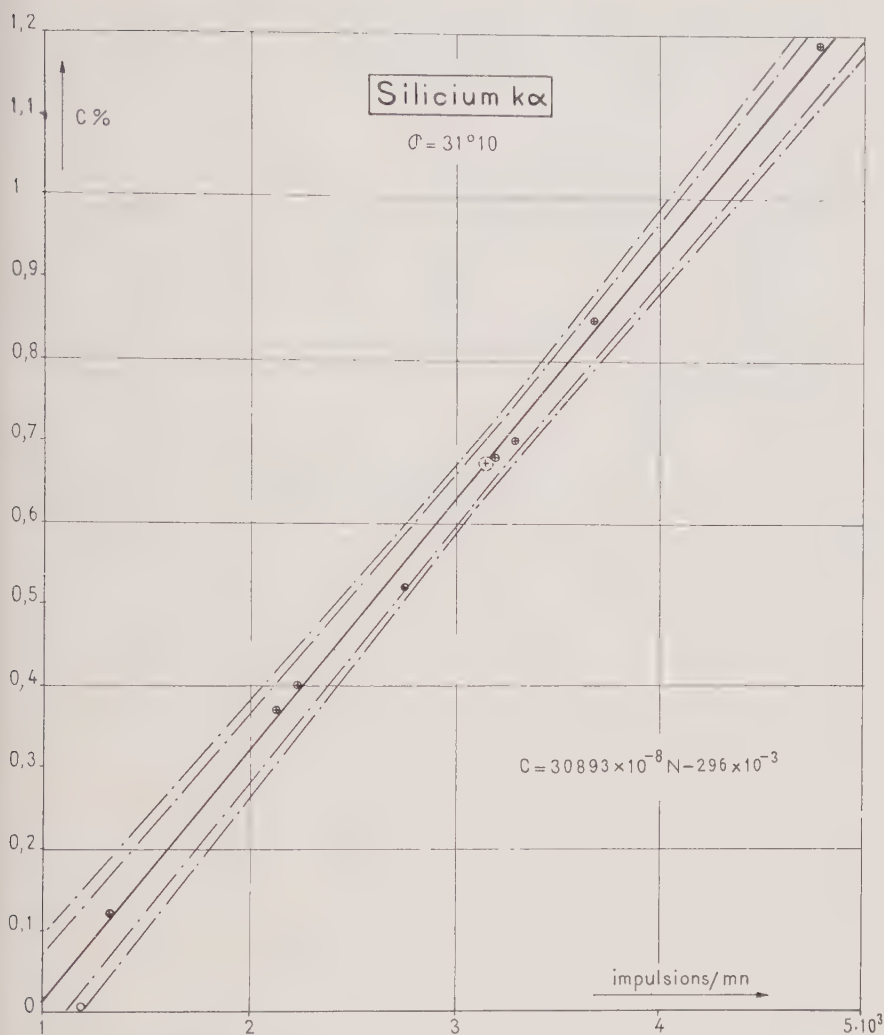


FIG. 8. — Courbe d'étalonnage du silicium et ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 % et de 99 %

L'erreur sur la concentration au niveau de probabilité de 99,8 % est donnée par la relation :

$$(5-4) \quad \Delta C \% = 104.10^{-3} \sqrt{C \% + 0,296}$$

Pour une teneur en silicium de 1 %, cette relation donne une erreur absolue :

$$(5-5) \quad \Delta C \% = \pm 0,12 \%$$

5.2.2.2. *Courbe d'étalonnage du manganèse.*

Nous avons choisi de doser le manganèse dans les conditions suivantes :

Raie d'analyse : Mn K α , $\lambda = 2,103 \text{ \AA}$.

Anticathode : Tungstène.

Haute tension du tube : 50 KV.

Débit du tube : 40 mA.

Détecteur : Compteur à scintillations.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V

Cristal analyseur : Fluorure de lithium.

Fentes de Soler : 0,40 mm.

Fente d'entrée du compteur : 10 mm.

Temps de comptage : 1 mn.

Echelle de comptage : X 1.

Trajet des rayons dans l'air.

La figure 9 montre la droite d'étalonnage obtenue. La dispersion des points autour de la droite est acceptable. Les équations de la droite d'étalonnage sont les suivantes :

$$(5-6) \quad C_{\text{Mn}} \% = 2,06 \cdot 10^{-5} \cdot N_{\text{coups}} - 0,20$$

$$(5-7) \quad N_{\text{coups}} = 48543 (C_{\text{Mn}} \% + 0,20) = 48543 \cdot C_{\text{Mn}} \% + 9709$$

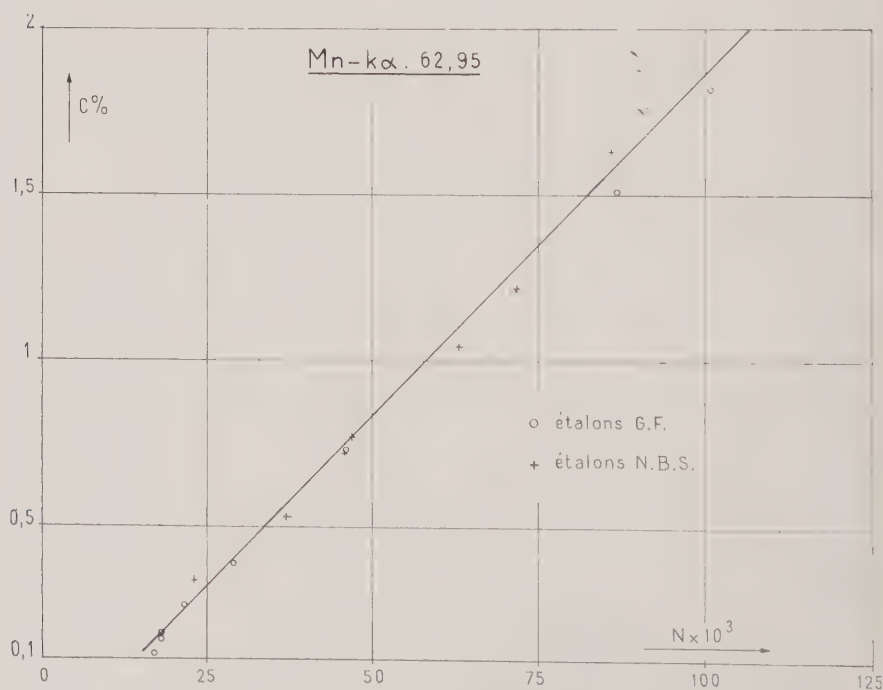


FIG. 9. — Droite d'étalonnage du manganèse sur échantillon massif

Le temps de comptage étant de 1 minute, la sensibilité de la méthode est donc de 48 543 coups par % de manganèse et par minute.

L'erreur sur la concentration due à l'erreur statistique de comptage est donnée par la relation :

$$(5-8) \quad \Delta C \% = 1363.10^{-5} \sqrt{C \% + 0,20}$$

Comme dans le cas du silicium, cette erreur peut être considérée comme négligeable.

5.2.2.3. Courbe d'étalonnage du cuivre.

Le cuivre a été dosé dans les conditions qui suivent :

Raie d'analyse : Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$.

Anticathode : tungstène.

Haute tension du tube : 50 KV.

Débit du tube : 40 mA.

Détecteur : Compteur à scintillations.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V.

Cristal analyseur : Fluorure de lithium.

Fentes de Sollér : 0,40 mm.

Fente d'entrée du compteur : 10 mm.

Temps de comptage : 1 mn.

Echelle de comptage : X 1.

Trajet des rayons dans l'air.

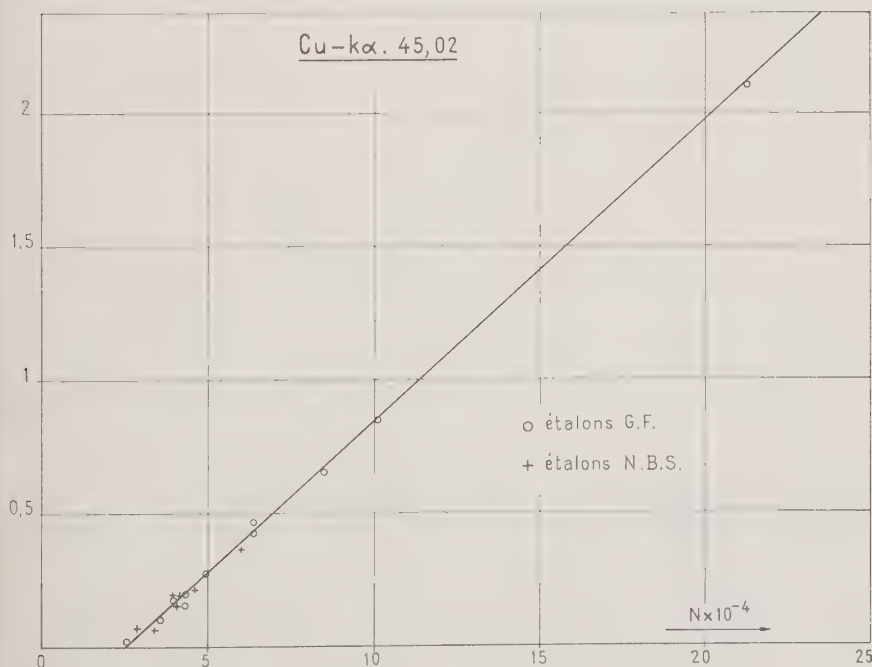


FIG. 10. — Droite d'étalonnage du cuivre sur échantillon massif

La dispersion des points autour de la droite d'étalonnage (figure 10) est bonne, Les équations de la droite sont les suivantes :

$$(5-9) \quad C_{\text{Cu}} \% = 112.10^{-7} \cdot N_{\text{coups}} - 0,27$$

$$(5-10) \quad N_{\text{coups}} = 88.10^3 (C_{\text{Cu}} \% + 0,27)$$

L'erreur due à la statistique de comptage est donnée par :

$$(5-11) \quad \Delta C \% = 10^{-2} \sqrt{C \% + 0,27}$$

Cette erreur est négligeable dans la plage de concentration visée par le programme d'analyse. La sensibilité de la méthode est de 88.10^3 coups/%/mn.

5.2.2.4. Courbe d'étalonnage du nickel.

Les teneurs de nickel à doser étant très importantes, nous avons diminué l'intensité du faisceau de rayons X primaires de façon à ne pas saturer l'électronique de comptage. Nous avons utilisé les conditions suivantes :

Raie d'analyse : Ni K α , $\lambda = 1,659 \text{ \AA}$.

Anticathode : tungstène.

Haute tension du tube : 40 KV.

Débit du tube : 16 mA.

Détecteur : Compteur à scintillations.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V.

Cristal analyseur : Fluorure de lithium.

Fentes de Soller : 0,40 mm

Fentes d'entrée du compteur : 8 mm.

Temps de comptage : 4 mn.

Echelle de comptage : X 4.

Trajet des rayons dans l'air.

Nous avons calculé les équations suivantes pour la droite de régression :

$$(5-12) \quad C_{\text{Ni}} \% = 81.10^{-6} N_{\text{coups}} + 0,30$$

$$(5-13) \quad N_{\text{coups}} = 12345 (C_{\text{Ni}} \% + 0,30)$$

La dispersion des points autour de la droite d'étalonnage est très faible (figure 12).

La statistique de comptage conduit à une erreur donnée par la relation :

$$(5-14) \quad \Delta C \% = 0,027 \sqrt{C \% + 0,30}$$

Pour une teneur de 20 % de nickel, cette équation permet de calculer une erreur absolue de 0,12 %. On ne peut plus tenir cette erreur pour négligeable mais elle est très acceptable en pratique. Dans tous les cas, il serait facile de la réduire en augmentant le temps de comptage.

Le calcul montre que la sensibilité de la méthode est de 3 086 coups/%/mn. Elle est plus faible que les sensibilités rencontrées pour le silicium, le manganèse et le cuivre en raison de la diminution de la puissance exigée du tube à rayons X (0,64 kW contre 2 kW).

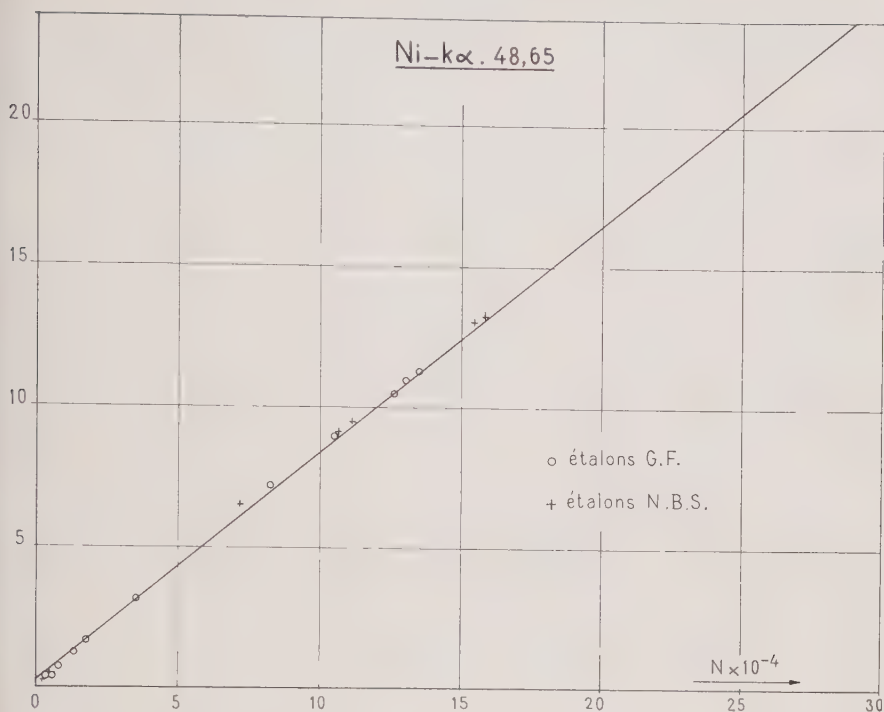


FIG. 11. — Droite d'étalonnage du nickel sur échantillon massif

5.2.2.5. Courbe d'étalonnage du molybdène.

Les conditions choisies pour le dosage du molybdène sont les suivantes :

Raie d'analyse : Mo K α , $\lambda = 0,710 \text{ \AA}$.

Anticathode : tungstène.

Haute tension du tube : 50 KV.

Débit du tube : 40 mA.

Détecteur : Compteur à scintillations.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V.

Cristal analyseur : Fluorure de lithium.

Fentes de Soller : 0,40 mm.

Fente d'entrée du compteur : 8 mm.

Temps de comptage : 1 mn.

Echelle de comptage : X 2.

Trajet des rayons dans l'air.

Les équations de la droite de régression sont les suivantes :

$$(5-15) \quad C_{\text{Mo}} \% = 26.10^{-6} N_{\text{coups}} - 0,07$$

$$(5-16) \quad N_{\text{coups}} = 38.461 (C_{\text{Mo}} \% + 0,07)$$

La dispersion des points autour de la droite d'étalonnage est bonne (figure 12).

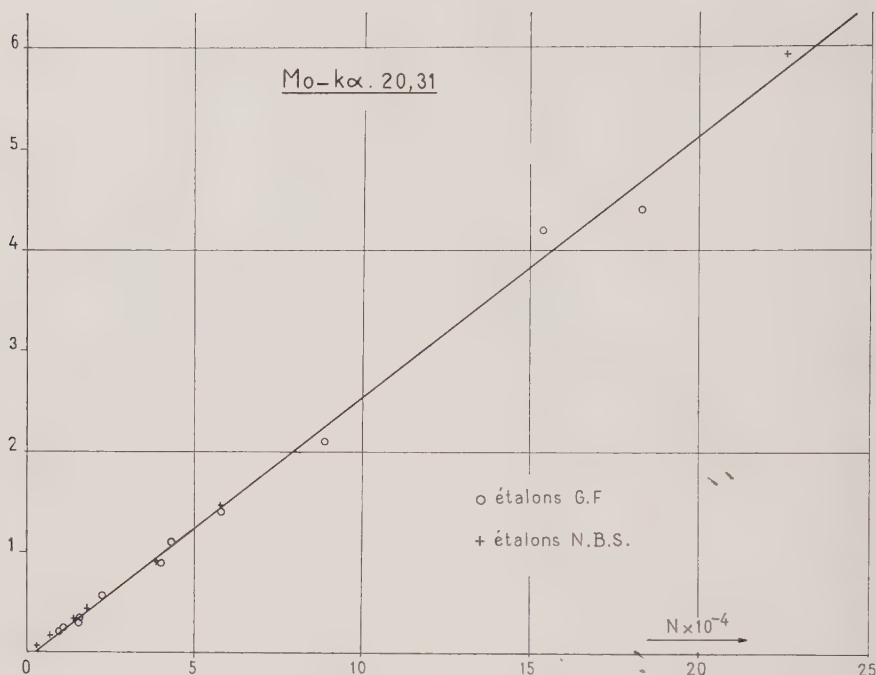


FIG. 12. — Droite d'étalonnage du molybdène sur échantillon massif

La sensibilité de la méthode est de :

$$S = 19\,230 \text{ coups}/\%/\text{mn.}$$

L'erreur due à la statistique de comptage est donnée par la relation :

$$(5-17) \quad \Delta C \% = 0,015 \sqrt{C \% + 0,07}$$

L'erreur absolue sur une teneur de 1 % de molybdène est donc de 0,02 % au niveau de probabilité de 99,8 %.

5.2.2.6. Courbe d'étalonnage du niobium (figure 13)

Les conditions utilisées pour doser le niobium sont les suivantes :

Raie d'analyse : Nb K α , $\lambda = 0,748 \text{ \AA}$.

Anticathode : tungstène.

Haute tension du tube : 50 kV.

Débit du tube : 40 mA.

Détecteur : Compteur à scintillations.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V.

Cristal analyseur : Fluorure de lithium.
 Fentes de Soler : 0,40 mm.
 Fente d'entrée du compteur : 10 mm.
 Temps de comptage : 1 mn.
 Echelle de comptage : X 1.
 Trajet des rayons dans l'air.

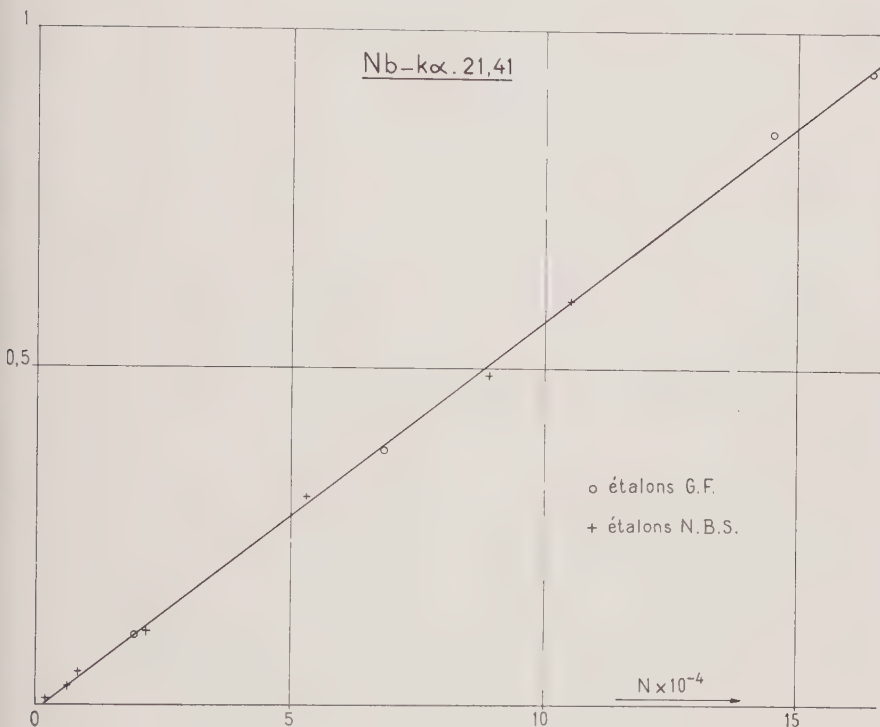


FIG. 13. — Droite d'étalonnage du niobium sur échantillon massif

Les équations de la droite d'étalonnage sont les suivantes :

$$(5-18) \quad C_{Nb} = 58.10^{-7} N_{\text{coups}} - 0,01$$

$$(5-19) \quad N_{\text{coups}} = 1724.10^2 (C_{Nb} \% + 0,01)$$

Le temps de comptage étant de 1 minute, la sensibilité est de :

$$(5-20) \quad S = 1724.10^2 \text{ coups}/\%/\text{mn}$$

L'erreur due à la statistique de comptage est donnée par la relation :

$$(5-21) \quad \Delta C \% = 0,008 \sqrt{C \% + 0,01}$$

5.2.2.7. Courbe d'étalonnage du titane (fig. 14)

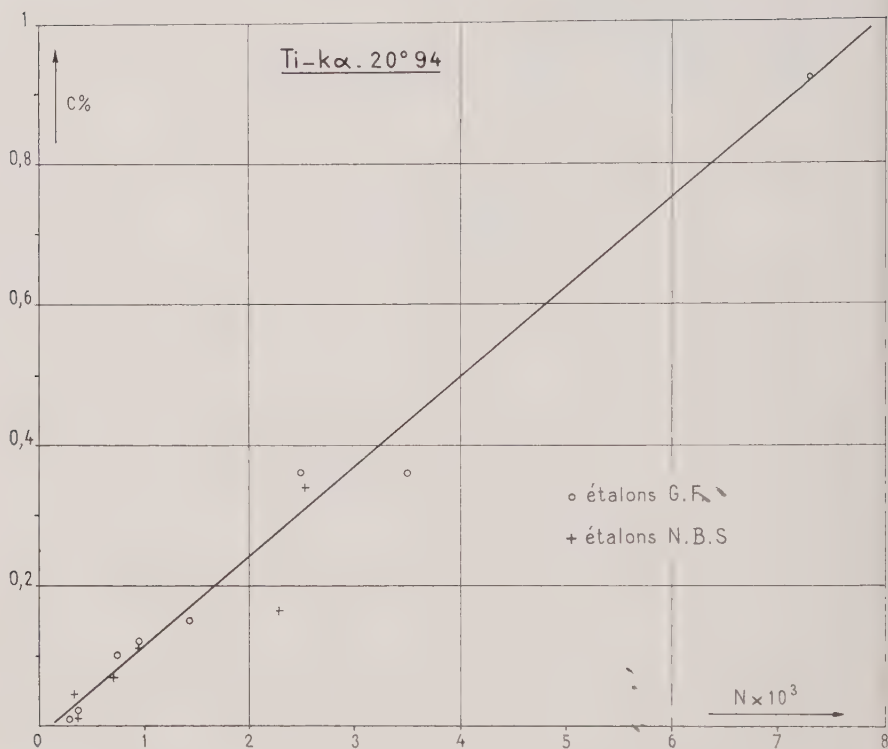


FIG. 14. — Droite d'étalonnage du titane sur échantillon massif

Les conditions utilisées pour doser le titane sont les suivantes :

Raie d'analyse : Ti K α , $\lambda = 2,750 \text{ \AA}$.

Anticathode : chrome.

Haute tension du tube : 50 KV.

Débit du tube : 40 mA.

Détecteur : Compteur à flux gazeux, débit de gaz : 7 litres/heure.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V.

Cristal analyseur : Gypse.

Fentes de SOLLER : 0,40 mm.

Fente d'entrée du compteur : 10 mm.

Temps de comptage : 4 mn.

Echelle de comptage : X 1.

Trajet des rayons sous vide primaire.

Les équations de la droite d'étalonnage sont les suivantes :

$$(5-22) \quad C_{Ti} \% = 13.10^{-5} N_{\text{coups}} - 0,015$$

$$(5-23) \quad N_{\text{coups}} = 77.10^2 (C_{Ti} \% + 0,015)$$

Le temps de comptage de 4 mn conduit à une sensibilité de :

$$(5-24) \quad S = 20.10^2 \text{ coups}/\%/\text{mn}$$

L'erreur due à la statistique de comptage est donnée par la relation :

$$(5-25) \quad \Delta C \% = 0,03 \sqrt{C \% + 0,015}$$

5.2.2.8. *Etude statistique des écarts relevés entre les dosages sur échantillons massifs réalisés et les résultats fournis par divers laboratoires d'aciéries.*

Les échantillons d'aciers inoxydables que notre laboratoire doit analyser ayant généralement été dosés par les laboratoires des fournisseurs de la marine, nous avons étudié la loi de distribution des écarts constatés pour chaque élément dans l'hypothèse où cette loi est gaussienne ou très proche de l'être. A cet effet, nous avons tracé la droite de HENRY de chaque distribution et mesuré l'écart type et la moyenne de cette dernière sur le graphique ainsi construit. Nous avons choisi une population de 100 échantillons pour cette étude. Les écarts ont été calculés en faisant la différence entre les résultats des fournisseurs et ceux que nous avons obtenus.

Rappelons que lorsqu'on trace une droite de HENRY à l'aide de papier gaussio-arithmétique, la moyenne de la distribution étudiée est l'abscisse du point d'ordonnée 0,5 (50 dans nos diagrammes) et l'écart type est la différence d'abscisse des points d'ordonnées 0,5 et 0,84 (ou 0,5 et 0,16). Nous avons porté en abscisses les écarts exprimés en centièmes de %.

Les figures 15 à 21 montrent les résultats obtenus. Les distributions sont sensiblement gaussiennes dans tous les cas. Nous avons rassemblé ci-dessous les moyennes et les écarts types mesurés sur les diagrammes.

Silicium : moyenne + 0,005 %; écart type 0,07 %.

Manganèse : moyenne — 0,04 %; écart type 0,08 %.

Cuivre : moyenne + 0,01 %; écart type 0,05 %.

Nickel : moyenne — 0,01 %; écart type 0,04 %.

Molybdène : moyenne + 0,01 %; écart type 0,10 %.

Niobium : moyenne — 0,02 %; écart type 0,09 %.

Titane : moyenne 0,00 %; écart type 0,04 %.

Cette analyse statistique permet de prévoir l'écart entre nos résultats et ceux de nos fournisseurs. Cet écart peut en effet s'écrire :

$$(5-26) \quad e \% = e_m \% \pm g \cdot s$$

avec :

e_m = Moyenne des écarts.

s = Ecart type de la distribution.

g = Facteur tiré de la loi de Gauss réduite permettant le calcul de l'intervalle utile. $g = 3,00$ au niveau de probabilité 99,8 % et 1,96 au niveau de probabilité de 95 %.

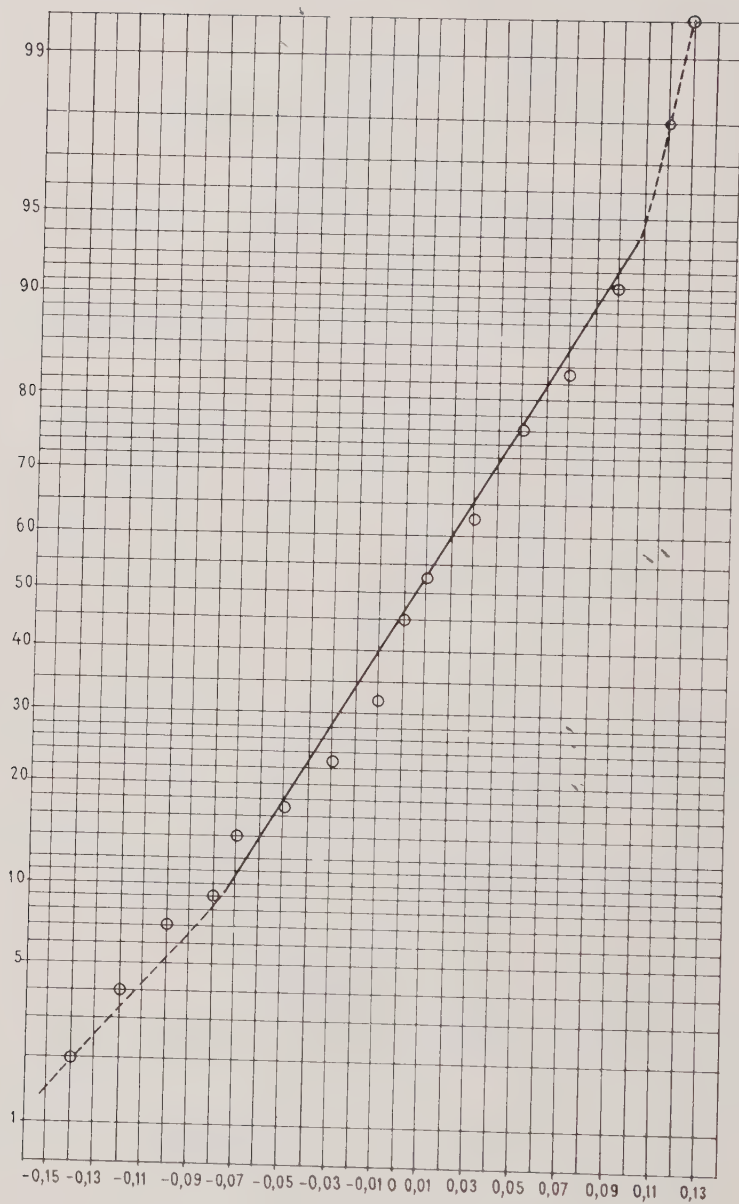


FIG. 15. — Droite de HENRY du silicium

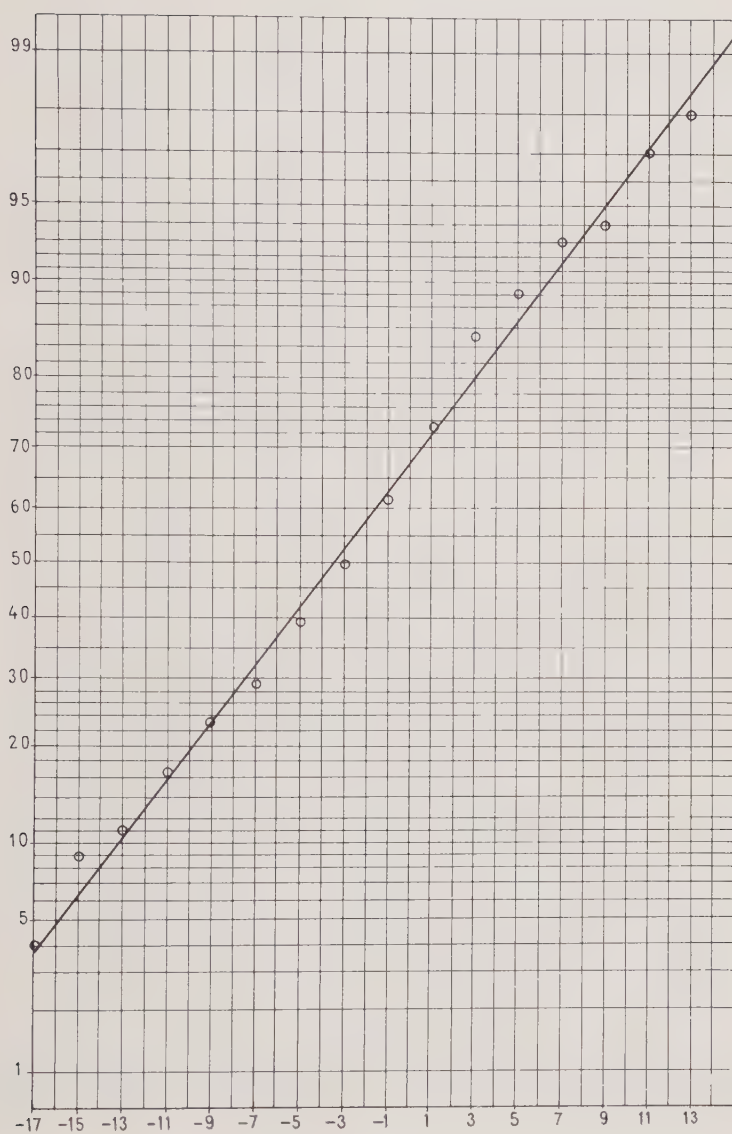


FIG. 16. — Droite de HENRY du manganèse

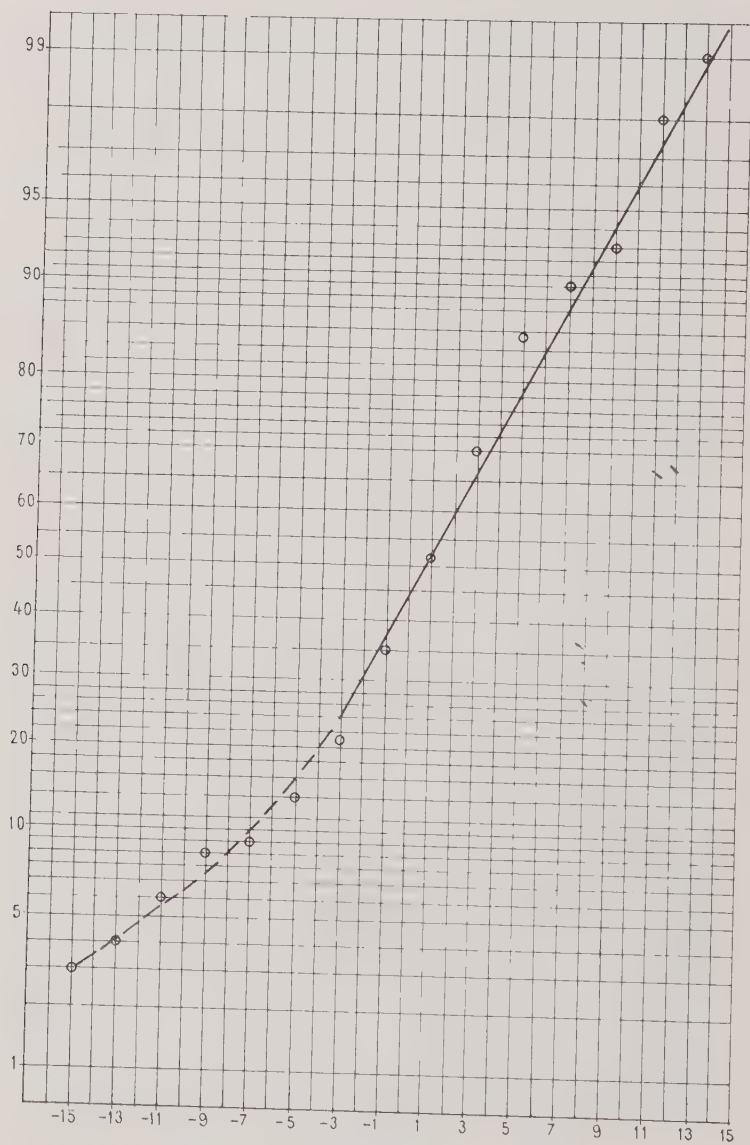


FIG. 17. — Droite de HENRY du cuivre

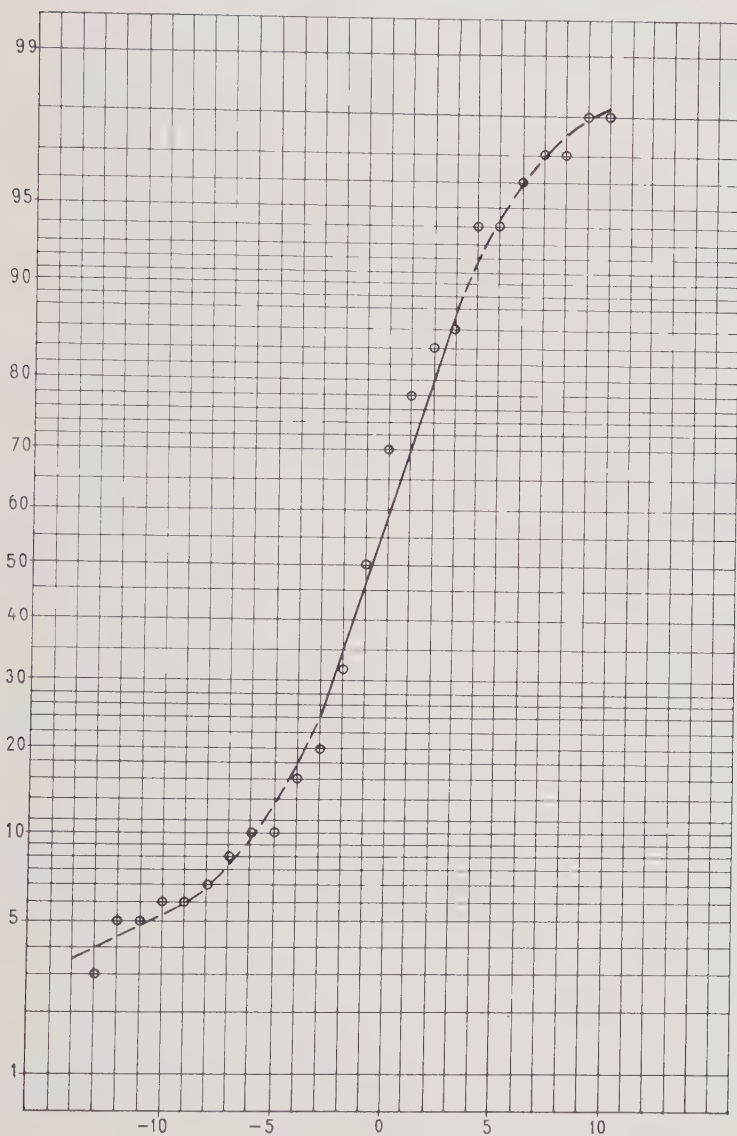


FIG. 18. — Droite de HENRY du nickel

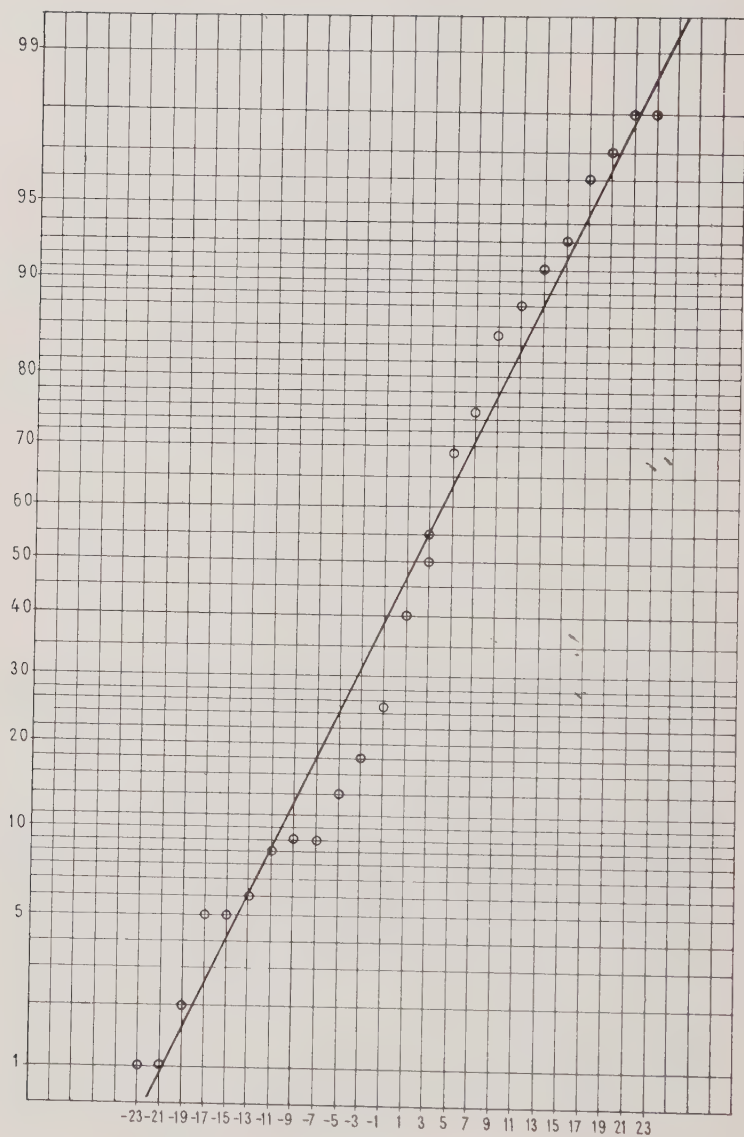


FIG. 19. — Droite de HENRY du molybdène

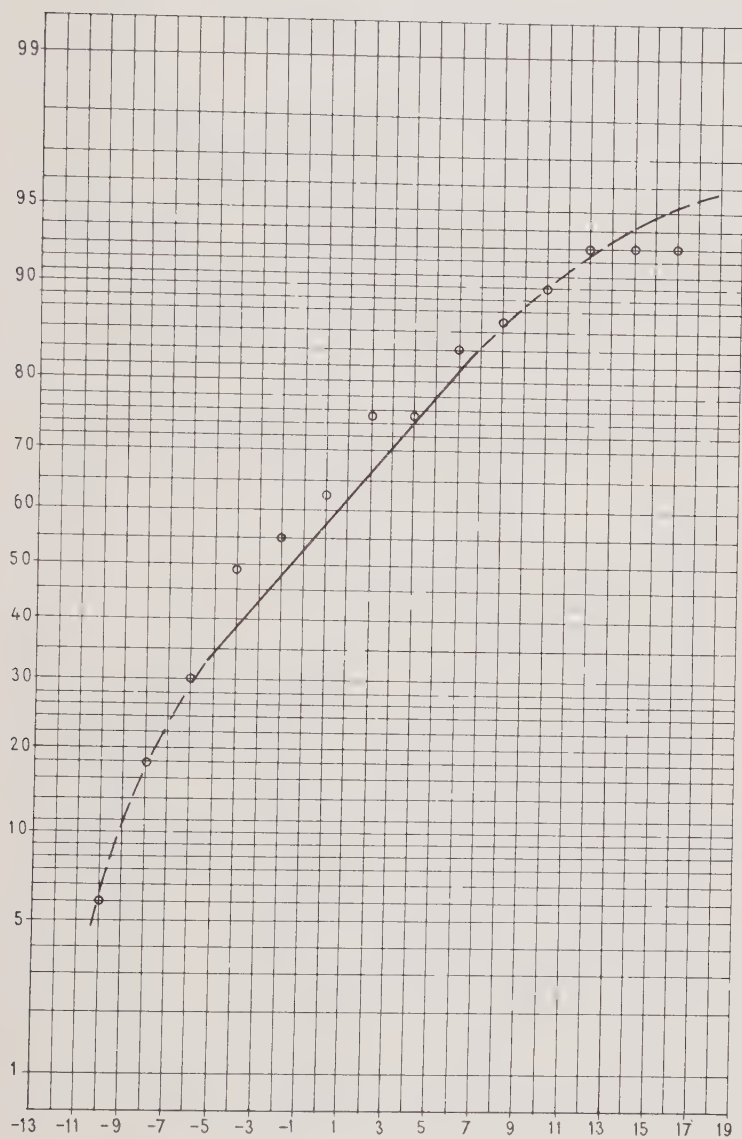


FIG. 20. — Droite de HENRY du niobium

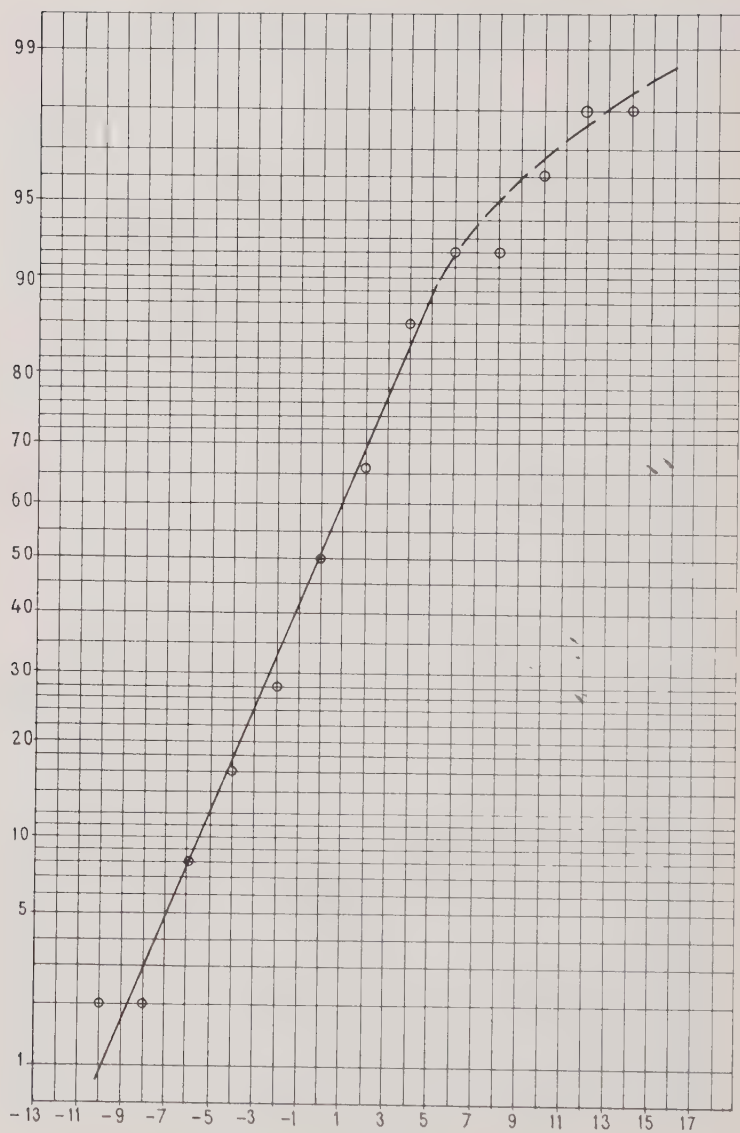


FIG. 21. — Droite de HENRY du titane

5.3. CORRECTIONS DE MARTI POUR LE CHROME ET LE FER.

Le système d'équations (3-2) qui traduit formellement les corrections de MARTI s'écrit :

$$\begin{aligned} (3-2) \quad A_{Cr} \cdot c_{Cr} + B_{Cr} &= I_{Cr \text{ mes.}} \cdot (b_1 \cdot c_1 + \dots \dots + c_{Fe} + 2,4 \cdot c_{Cr} + \dots) \\ A_{Fe} \cdot c_{Fe} + B_{Fe} &= I_{Fe \text{ mes.}} \cdot (b_2 \cdot c_1 + \dots \dots + c_{Fe} + 2,72 \cdot c_{Cr} + \dots) \end{aligned}$$

Pour le calcul des droites d'étalonnage, on peut le transformer de la façon suivante :

$$\begin{aligned} (3-2 \text{ bis}) \quad A_{Cr} \cdot c_{Cr} + B_{Cr} &= I_{Cr \text{ mes.}} \cdot K_{Cr} = I_{Cr \text{ corrigée}} \\ A_{Fe} \cdot c_{Fe} + B_{Fe} &= I_{Fe \text{ mes.}} \cdot K_{Fe} = I_{Fe \text{ corrigée}} \end{aligned}$$

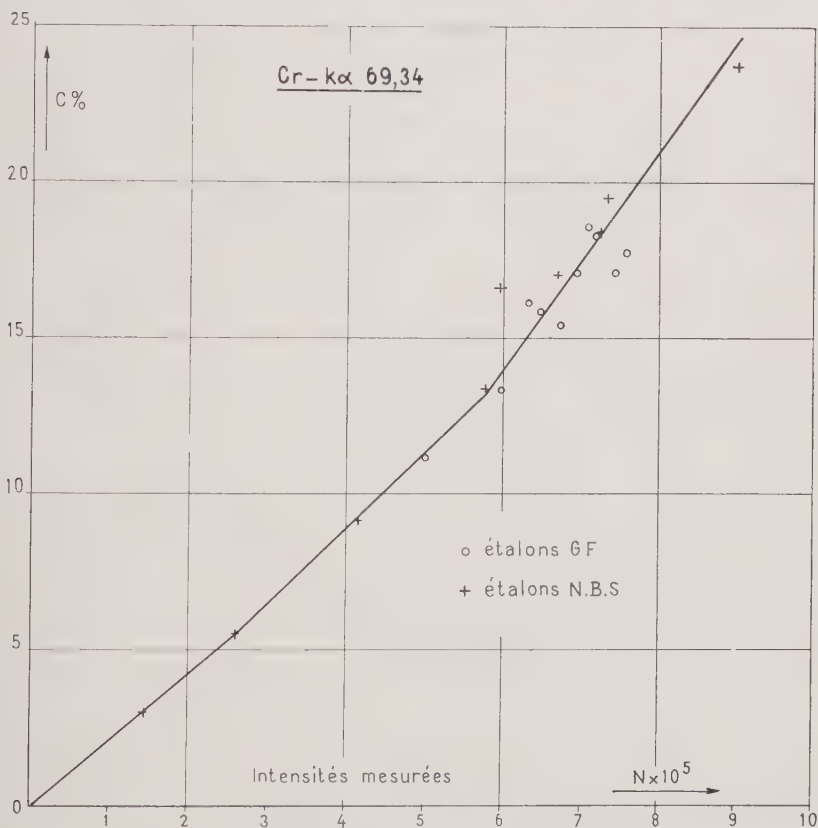


FIG. 22. — Étalonnage du chrome. Intensités mesurées

avec :

K_{Cr} = Coefficient de correction pour le chrome.

K_{Fe} = Coefficient de correction pour le fer.

$I_{Cr \text{ corrigée}}$ = Intensité corrigée de la raie de chrome.

$I_{Fe \text{ corrigée}}$ = Intensité corrigée de la raie de fer.

Nous avons calculé les coefficients de correction K pour chaque étalon et chaque élément et nous avons utilisé les intensités corrigées par les facteurs ainsi obtenus pour tracer les droites de régression du fer et du chrome. Les figures 22 et 23 montrent les résultats d'un étalonnage tenté avec les intensités mesurées et les figures 24 et 25 montrent l'effet des calculs de corrections. On remarquera que l'efficacité des corrections de MARTI apparaît particulièrement nettement dans le cas du chrome comme le laissait prévoir l'étude sommaire des effets interéléments dans les aciers inoxydables.

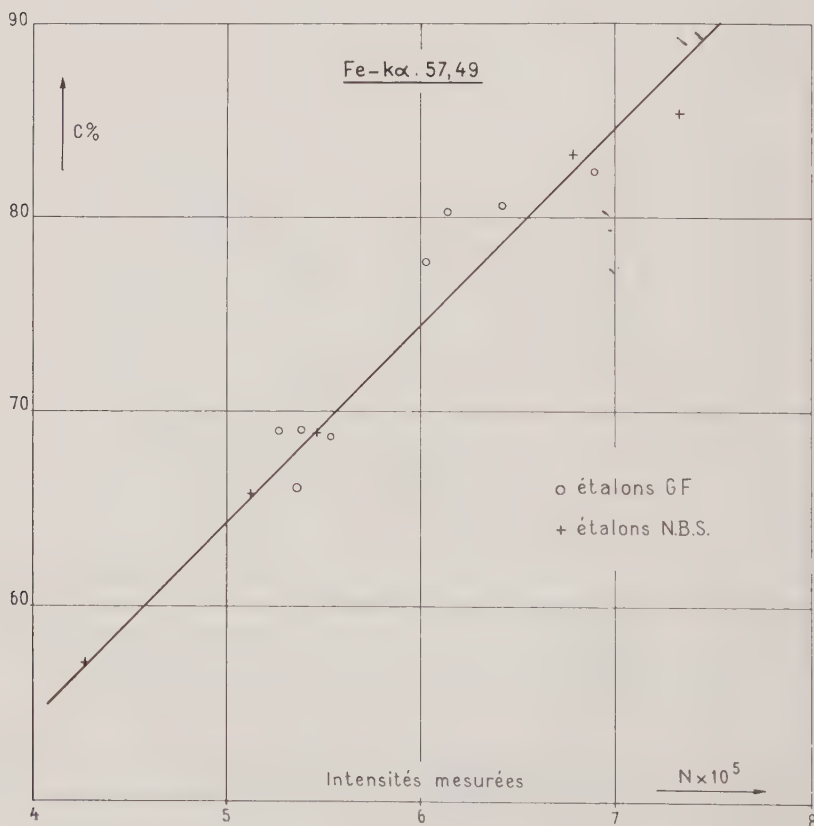


FIG. 23. — Étalonnage du fer. Intensités mesurées

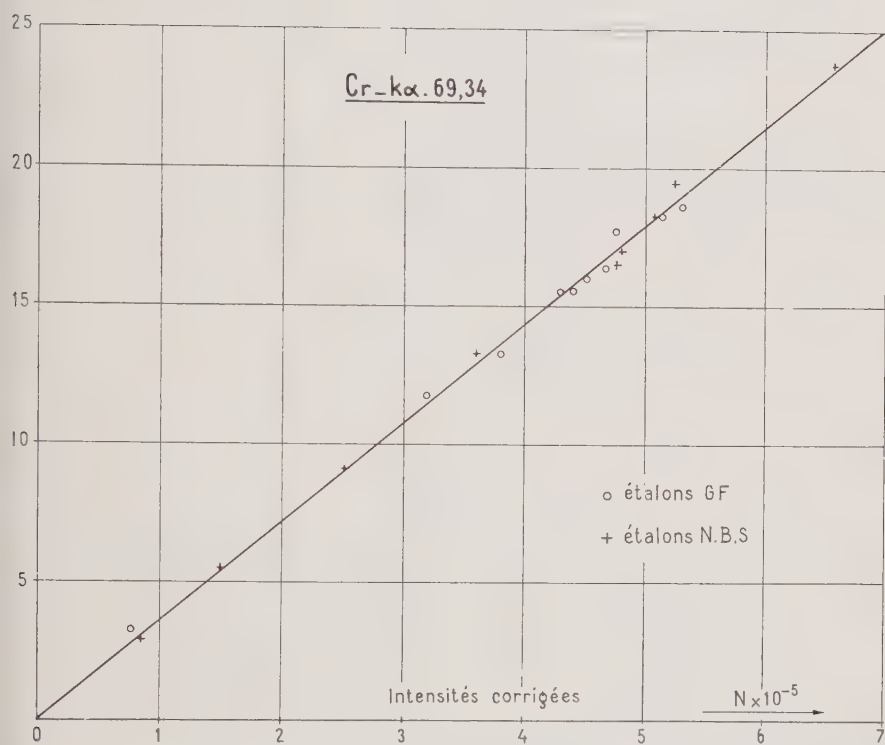


FIG. 24. — Étalonnage du chrome. Intensités corrigées

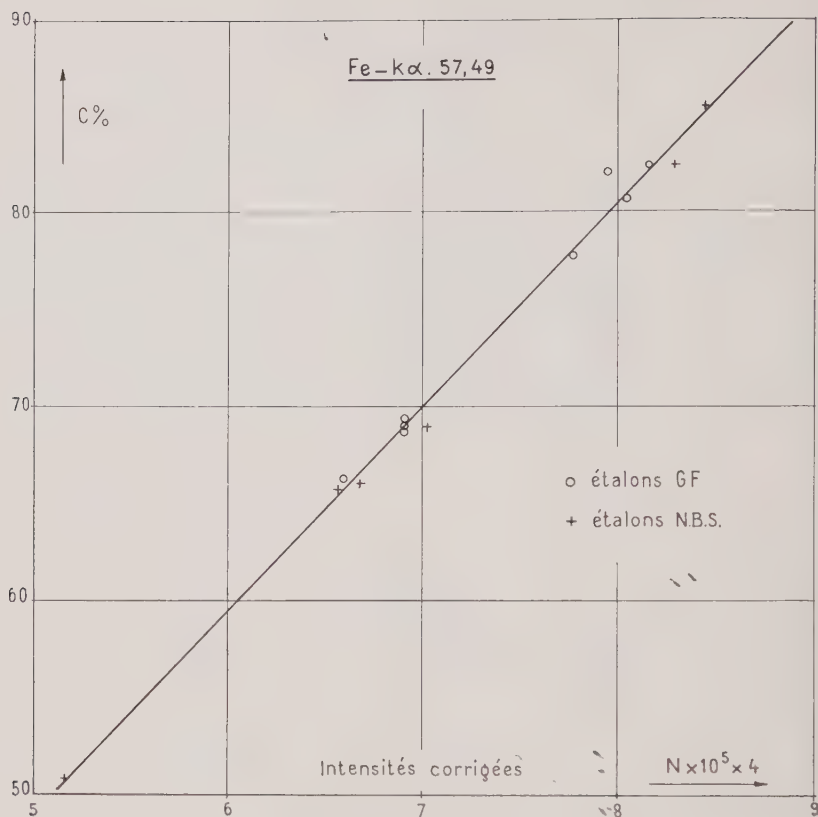


FIG. 25. — Étalonnage du fer. Intensités corrigées

5.3.1. DROITE D'ÉTALONNAGE DU CHROME.

Les mesures d'intensité ont été faites pour le chrome dans les conditions suivantes :

Raie d'analyse : $K\alpha Cr$; $= 2,291 \text{ \AA}$.

Anticathode : tungstène.

Haute tension du tube : 50 KV.

Débit du tube : 40 mA.

Détecteur : Compteur à scintillations.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V.

Cristal analyseur : Fluorure de lithium.

Fentes de SOLLER : 0,40 mm.

Fente d'entrée du compteur : 8 mm.

Temps de comptage : 4 mn.

Echelle de comptage : X 4.

Trajet des rayons dans l'air.

La figure 22 montre l'étalonnage obtenu avec les comptages non corrigés, la dispersion des points représentatifs des étalons n'autorise pas une analyse précise du chrome et la relation n'est pas linéaire. La figure 24 montre l'étalonnage obtenu après avoir effectué les calculs de correction de MARTI; la dispersion est excellente et la relation devient parfaitement linéaire ce qui justifie *a posteriori* l'hypothèse faite par MARTI en étendant le principe de ces calculs au cas des phénomènes de transferts radiatifs.

La droite d'étalonnage passe par l'origine et elle a pour équation :

$$(5-27) \quad C_{Cr} = 3,543 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ corrigée}}$$

La notion de sensibilité n'a guère de sens lorsque les intensités ont été corrigées et il serait erroné de s'appuyer sur la statistique de comptage pour estimer l'erreur commise sur une analyse dans ce cas.

5.3.2. DROITE D'ÉTALONNAGE DU FER.

Nous avons choisi les conditions instrumentales suivantes pour le fer :

Raie d'analyse : $K\alpha \text{ Fe}$, $= 1,937 \text{ \AA}$.

Anticathode : tungstène.

Haute tension du tube : 20 KV.

Débit du tube : 18 mA.

Détecteur : compteur à scintillations.

Réglages du discriminateur : Seuil 7 V, fenêtre 16 V.

Cristal analyseur : Fluorure de lithium.

Fentes de SOLLER : 0,40 mm.

Fente d'entrée du compteur : 8 mm.

Temps de comptage : 4 mn.

Echelle de comptage : X 4.

Trajet des rayons dans l'air.

La dispersion des points autour de la droite d'étalonnage obtenue avec les mesures corrigées est bonne (figure 25). L'équation de cette droite est la suivante :

$$(5-28) \quad C_{Fe} = 10,25 \cdot 10^{-5} I_{Fe \text{ corrigée}} - 3,2$$

5.3.3. EXPLOITATION DES ÉTALONNAGES DU FER ET DU CHROME. ESTIMATION DES ERREURS COMMISES PAR CETTE MÉTHODE.

Le dosage en fer et en chrome d'un échantillon se fait en résolvant le système de trois équations linéaires à deux inconnues suivant :

$$(5-29) \quad \begin{aligned} c_{Cr} &= 3,543 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}} (b_1 \cdot c_1 + \dots + c_{Fe} + 2,4 \cdot c_{Cr} + \dots) \\ 3,2 + c_{Fe} &= 10,25 \cdot 10^{-5} I_{Fe \text{ mes.}} (b_2 \cdot c_1 + \dots + c_{Fe} + 2,72 \cdot c_{Cr} + \dots) \\ c_{Cr} + c_{Fe} &= 100 - (c_1 + c_2 + \dots) \end{aligned}$$

Ce système peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned}
 (5-30) \quad c_{Cr} (1 - 8,5 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}}) - c_{Fe} \cdot 3,453 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}} &= 3,543 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}} \cdot \Sigma b_1 \\
 c_{Cr} \cdot 27,88 \cdot 10^{-5} I_{Fe \text{ mes.}} + c_{Fe} \cdot 10,25 \cdot 10^{-5} I_{Fe \text{ mes.}} &= 10,25 \cdot 10^{-5} I_{Fe \text{ mes.}} \cdot \Sigma b_2 \\
 c_{Cr} &+ c_{Fe} &= 100 - \Sigma c_1
 \end{aligned}$$

Sous cette forme, on peut le résoudre par la méthode des moindres carrés si on dispose d'une calculatrice. Nous avons choisi cette solution et les calculs ont été effectués par la calculatrice CAB 500 dont dispose l'Etablissement.

Pour estimer l'erreur commise sur le chrome par cette méthode, on peut éliminer c_{Fe} entre la première et troisième équation, on obtient dans ce cas :

$$(5-31) \quad c_{Cr} = \frac{3,543 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}} (\Sigma (b_1 + 1) c_r - 100)}{1 - 4,957 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}}}$$

L'erreur commise sur c_{Cr} s'obtient en différenciant la relation (5-31); elle s'écrit :

$$\begin{aligned}
 (5-32) \quad \Delta c_{Cr} &= \frac{3,543 \cdot 10^{-5} (\Sigma (b_1 + 1) c_1 - 100)}{(1 - 4,957 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}})^2} \cdot \Delta I_{Cr \text{ mes.}} \\
 &+ \sum \frac{3,543 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}} (b_1 + 1)}{1 - 4,957 \cdot 10^{-5} I_{Cr \text{ mes.}}} \cdot \Delta c_1
 \end{aligned}$$

Cette relation montre que l'erreur commise sur le dosage du chrome dépend des erreurs commises sur les dosages de tous les autres éléments présents dans l'échantillon. Ce phénomène enlève beaucoup de son intérêt à la méthode de MARTI et l'expérience confirme les résultats parfois catastrophiques qu'entraîne la répercussion de toutes les erreurs commises sur le dosage d'un seul élément.

5.3.4. ETUDE STATISTIQUE DES ÉCARTS RELEVÉS ENTRE LE DOSAGE DU CHROME PAR LA MÉTHODE DE MARTI ET LES RÉSULTATS FOURNIS PAR SON DOSAGE VOLUMÉTRIQUE PAR LA MÉTHODE PERCHLORIQUE EN USAGE AU LABORATOIRE DE CHIMIE.

Nous n'avons pas pu étudier les résultats du dosage du fer en l'absence de dosages de référence, cet élément n'étant pas habituellement analysé dans les aciers inoxydables. Pour étudier les résultats du dosage du chrome, nous avons choisi la méthode perchlorique en usage dans notre laboratoire de Chimie comme méthode de référence.

La figure 26 montre la droite de HENRY obtenue en étudiant la loi de distribution des écarts entre les résultats fournis par la méthode chimique et ceux obtenus par la méthode de MARTI. La distribution est très sensiblement Gaussienne avec une moyenne de $-0,32 \%$ et un écart type de $-0,37 \%$. Au niveau de probabilité de 99% , l'intervalle utile est donné par la relation :

$$(5-33) \quad e = -0,32 \% \pm 1,11 \%$$

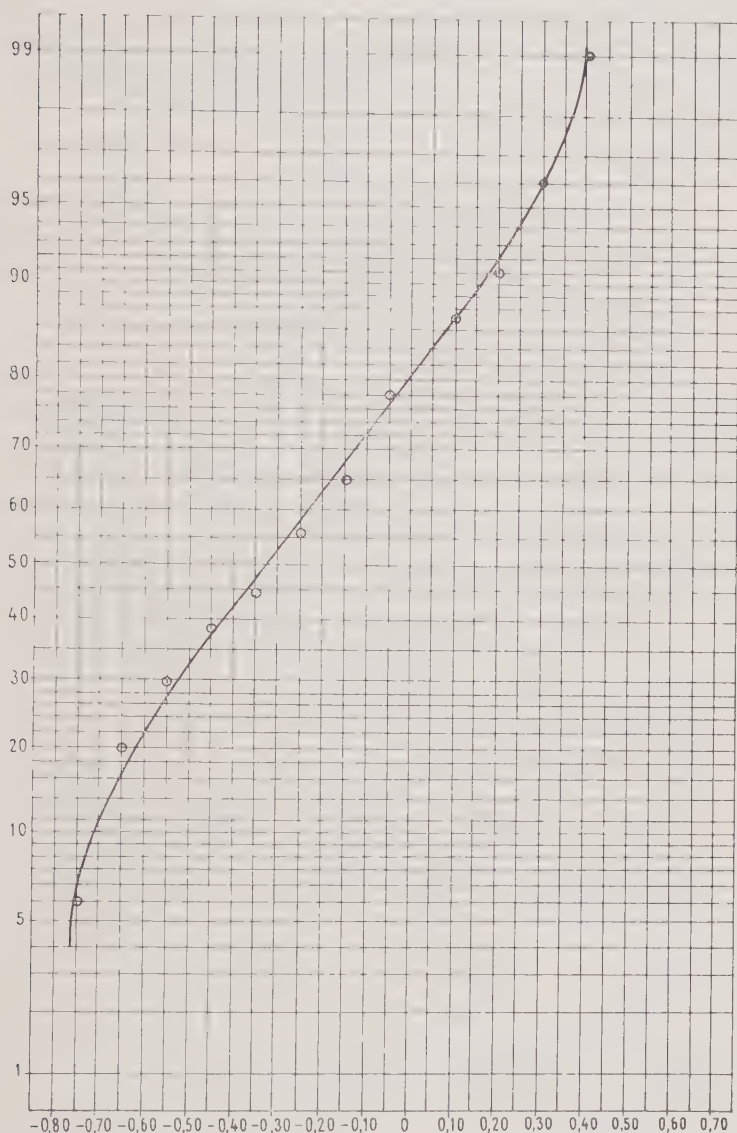


FIG. 26. — Droite de HENRY du chrome

L'écart maximum le plus probable que l'on doit envisager est donc égal à 1,43 %. Cet écart important résulte certainement du fait que la méthode de MARTI répercute toutes les erreurs commises lors du dosage des autres éléments sur le dosage du chrome. Dans tous les cas la méthode se révèle trop peu précise pour être utilisée aux fins d'analyse de routine dans notre laboratoire.

Soulignons qu'il était pratiquement impossible de prévoir *a priori* les performances analytiques de la méthode de MARTI que seule l'expérience pouvait nous révéler. Ces performances sont médiocres et il serait juste de dire que cette méthode constitue une très bonne méthode semi-quantitative.

6. ANALYSE SUR PERLE DE BORAX MÉTHODE DE CLAISSE

6.1. PRÉPARATION DES PERLES DE BORAX.

6.1.1. PRÉPARATION DU BORAX ANHYDRE.

Le borax anhydre vendu dans le commerce étant fréquemment légèrement hydraté, il est indispensable de le déshydrater de façon complète. Si on néglige cette précaution, le borax bout au moment de la fusion et les bulles de vapeur d'eau qu'il contient le font déborder du récipient provoquant ainsi une perte de mélange qui peut être très gênante. Pour le déshydrater, il suffit de fondre le borax dans un récipient de platine de grande dimension, et de broyer ensuite très finement le verre ainsi obtenu. Bien entendu le borax anhydre doit être conservé en présence d'un déshydratant énergique (gel de silice, etc.), en raison de son caractère hautement hygroscopique. Le borax commercial étant parfois anhydre, il est bon de faire un essai sur une petite quantité avant d'entreprendre une opération de déshydratation.

6.1.2. PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS. COMPOSITION DES MÉLANGES.

Les échantillons d'acier inoxydable à analyser sont prélevés à l'aide d'une lime demi-douce qui est très soigneusement nettoyée entre chaque opération. Nous obtenons de la sorte 200 mg de limaille très fine qui sera ultérieurement mélangée au borax.

La composition des mélanges que nous soumettons à la fusion est la suivante :

200 mg d'acier inoxydable.

10 g de tétraborate de sodium anhydre.

1 g de bioxyde de baryum (qui joue le rôle d'oxydant).

Toutes les pesées sont exécutées à l'aide d'une balance sensible au 1/10 de milligramme.

6.1.3. FUSION ET RECUIT DES PERLES.

Les mélanges destinés à la préparation des perles sont fondus dans un four électrique à moufle à la température de 1 050 °C dans des creusets de platine. Le temps nécessaire pour dissoudre totalement l'échantillon d'acier inoxydable est de 90 minutes mais il faut maintenir la température à 1 050 °C pour obtenir une homogénéisation parfaite de la matière en fusion; la durée totale de la préparation des perles est de 2 heures. Pour favoriser l'homogénéisation, il est préférable d'agiter le mélange fondu pendant quelques secondes à

l'aide d'une baguette de graphite spectrographiquement pur. Les baguettes utilisées sont nettoyées dans de l'acide nitrique diluée après chaque utilisation.

Le borax en fusion est ensuite coulé dans un creuset en graphite préalablement porté à une température voisine de 600 °C et la perle ainsi obtenue est refroidie lentement jusqu'à la température ambiante à l'intérieur du creuset en graphite dans un second four à moufle. La durée du refroidissement est

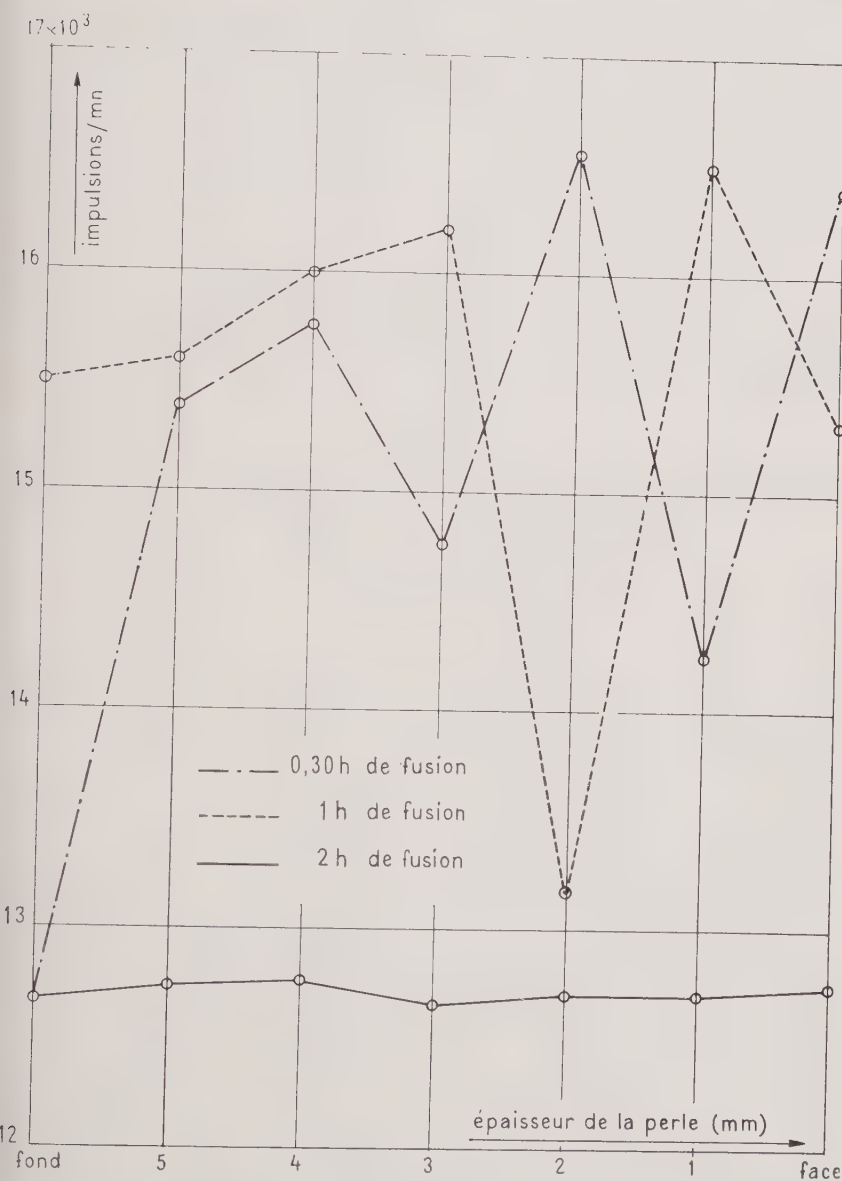


FIG. 27. — Contrôle de l'homogénéité des perles de borax

d'environ 2 heures ce qui porte à 4 heures le temps total nécessaire pour fabriquer une perle. On obtient par cette méthode un disque de borax transparent de couleur verte ou marron suivant les teneurs respectives en chrome et en nickel des aciers dissous. Ce disque présente une face plane qui est polie au lapidaire pour éviter les effets dûs aux irrégularités de sa surface.

6.1.4. CONTROLE DE L'HOMOGENÉITÉ DES PERLES.

Pour étudier l'homogénéité des perles, nous avons préparé trois échantillons avec des fusions de 20 minutes, 1 heure et 1 heure 30 minutes respectivement. Nous avons ensuite effectué des comptages en enlevant 1 mm d'épaisseur à chaque perle par abrasion. Le résultat de ces comptages est consigné dans le diagramme de la figure 27. Il est clair sur ce diagramme que l'homogénéité de la perle obtenue est pratiquement parfaite au bout de 2 heures de fusion.

6.2. COURBES D'ÉTALONNAGES.

6.2.1. RÉGLAGES DU SPECTROMÈTRE UTILISÉ POUR RÉALISER L'ÉTALONNAGE.

Nous avons rassemblé les conditions instrumentales utilisées pour réaliser l'étalonnage de la méthode dans le tableau IV. Nous ne rappelons pas dans ce tableau les longueurs d'onde des raies d'analyse.

TABLEAU IV

Tableau résumant les conditions instrumentales utilisées pour l'étalonnage de la méthode de la perle de Borax

Conditions d'étalonnage						
Éléments	Anti-cathode	Cristal	Fentes de Soller	Détecteur	Haute tension Détecteur	Temps de comptage
			°		v	mn
Cr	W	Li F	0,40	scintillateur	1 047	1
Mn	W	Li F	0,15	scintillateur	1 038	1
Ni	W	Li F	0,40	scintillateur	1 002	1
Cu	W	Li F	0,40	scintillateur	1 000	1
Mo	W	Li F	0,15	scintillateur	903	1
Nb	W	Li F	0,15	scintillateur	897	1
Ti	Cr	Li F	0,15	flux gazeux	1 835	3

La haute tension appliquée au tube à rayons X a été de 50 KV dans tous les cas et le débit du tube de 50 mA; ces conditions correspondent à un fonctionnement du tube sous une puissance de 2 Kilowatts, laquelle représente la puissance maximum dissipable par ce type de générateur de rayons X. Le discriminateur a été réglé dans tous les cas avec un seuil de 7 volts et une fenêtre de 16 volts. La fente d'entrée du compteur a été réglée à 10 mm.

6.2.2. COURBE D'ÉTALONNAGE DU MANGANÈSE.

La figure 28 montre la droite d'étalonnage du manganèse avec ses hyperboles d'erreurs équiprobables. Les équations de cette droite sont les suivantes :

$$(6-1) \quad C_{Mn} \% = 22066 \cdot 10^{-8} N_{\text{coups}} - 7563 \cdot 10^{-4}$$

$$(6-2) \quad N_{\text{coups}} = 4531 (C \% + 0,7563)$$

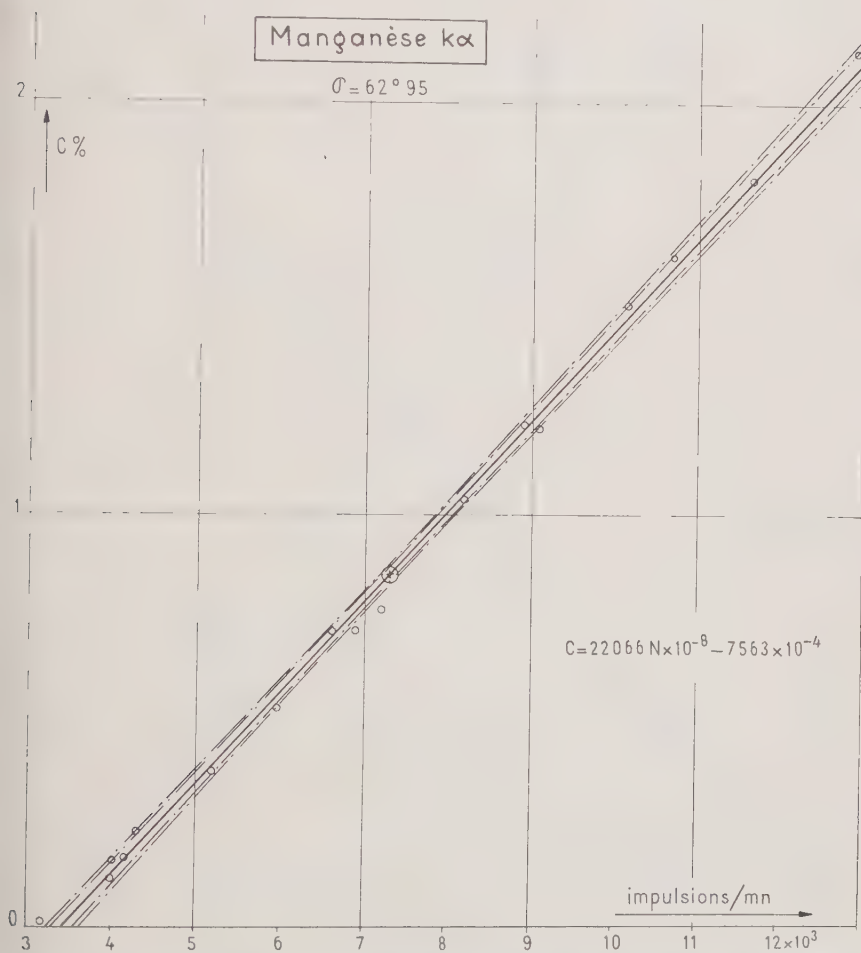


FIG. 28. — Courbe d'étalonnage du manganèse et ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 % et de 99 %

Le temps de comptage étant de 1 minute, la sensibilité est de :

$$S \Rightarrow 4\,531 \text{ coups}/\%/\text{mn}$$

L'erreur sur la concentration est donnée par la relation :

$$(6-3) \quad \Delta C \% = 45 \cdot 10^{-3} \sqrt{C \%} + 16 \cdot 10^{-5}$$

6.2.3. COURBE D'ÉTALONNAGE DU NICKEL.

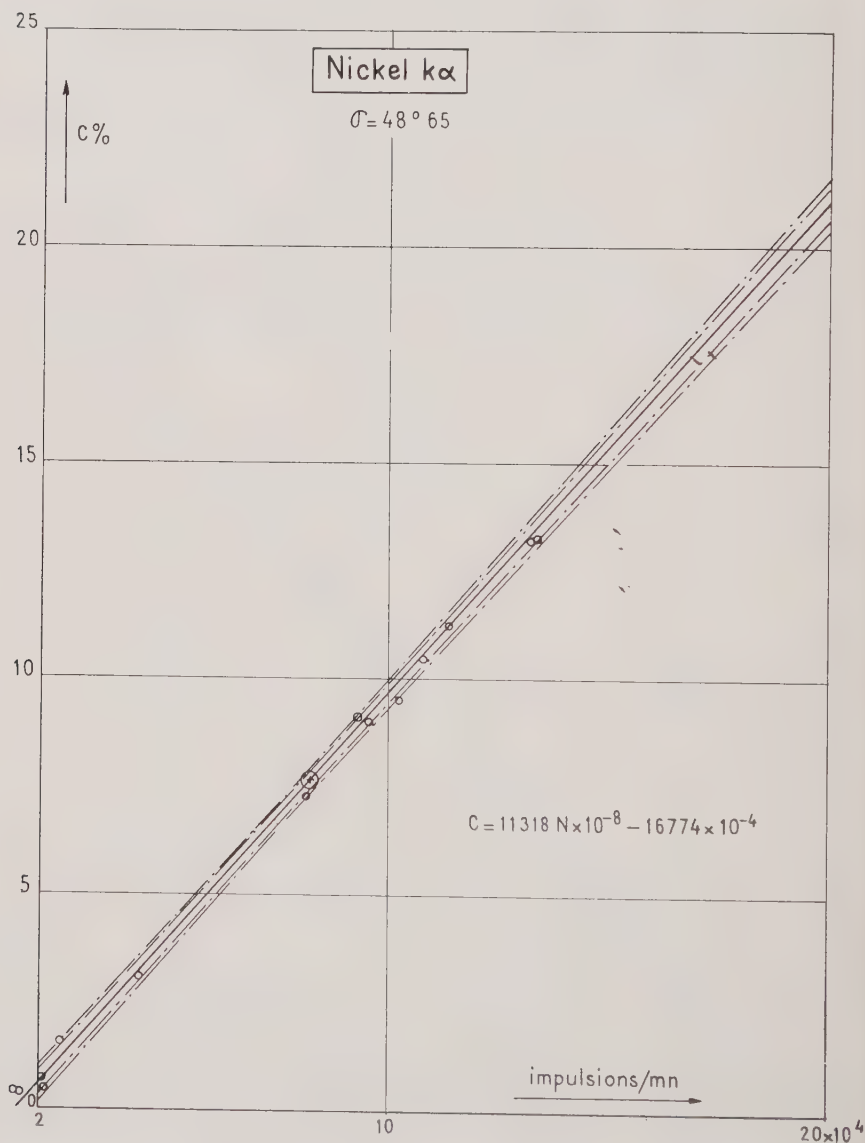


FIG. 29. — Courbe d'étalonnage du nickel et ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 % et de 99 %

Les équations de la droite d'étalonnage du nickel (figure 29) sont les suivantes :

$$(6-4) \quad C_{Ni} \% = 11.318 \cdot 10^{-8} N_{coups} - 16.774 \cdot 10^{-4}$$

$$(6-5) \quad N_{coups} = 8835 (C_{Ni} \% + 1,6774)$$

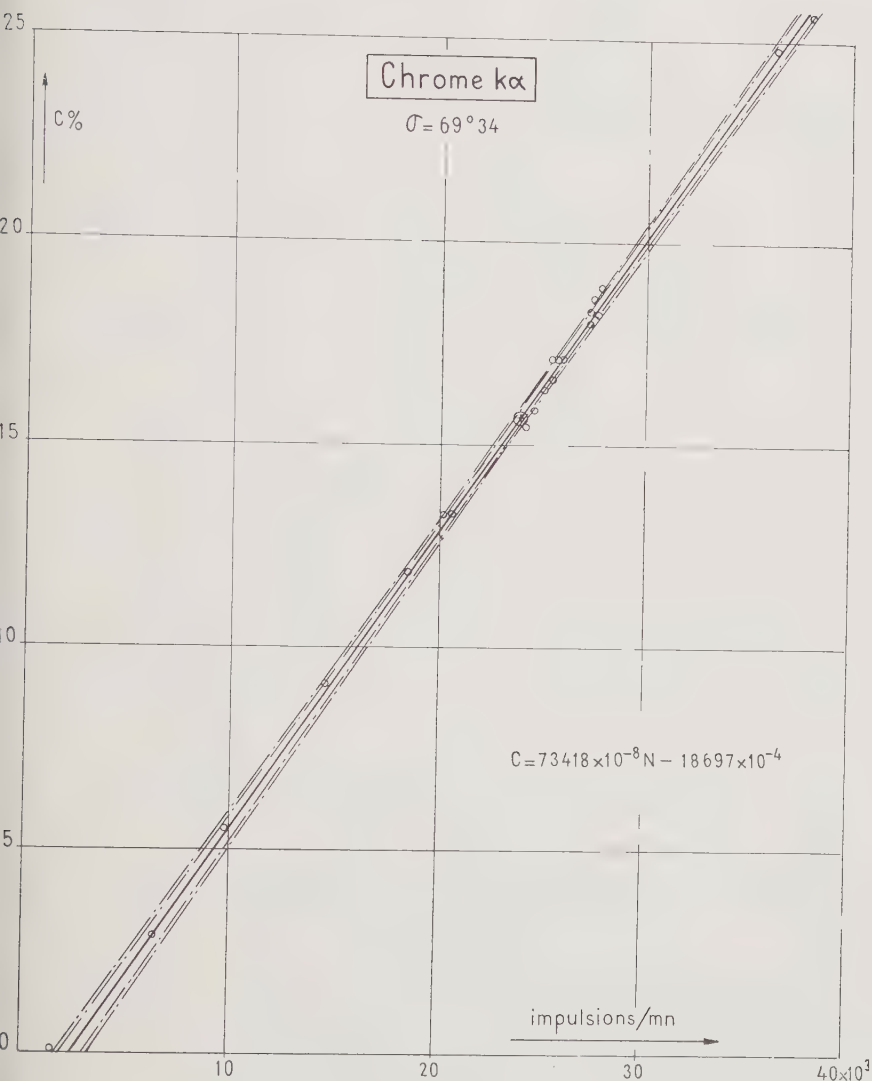


Fig. 30. — Courbe d'étalonnage du chrome et ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 % et de 99 %

Le temps de comptage étant de 1 minute, la sensibilité est de :

$$S = 8\,835 \text{ coups}/\%/\text{mn.}$$

L'erreur sur la concentration due à la statistique de comptage s'exprime au niveau de probabilité de 99,8 % par la relation :

$$(6-6) \quad \Delta C \% = 0,03 \sqrt{C \% + 1,6774}$$

ce qui conduit pour une teneur de 14,5 % à une erreur absolue égale à $\pm 0,12 \%$.

6.2.4. COURBE D'ÉTALONNAGE DU CHROME.

Les équations de la droite d'étalonnage du chrome (figure 30) sont les suivantes :

$$(6-7) \quad C_{Cr} \% = 73.418.10^{-8} N_{\text{coups}} - 18.697.10^{-4}$$

$$(6-8) \quad N_{\text{coups}} = 1362 (C \% + 1,8697)$$

La sensibilité S pour un temps de comptage de 1 minute est égale à :

$$(6-9) \quad S = 1362 \text{ coups}/\%/\text{mn}$$

L'erreur sur la concentration est donnée par la relation :

$$(6-10) \quad \Delta C \% = 0,08 \sqrt{C \% + 1,8697}$$

ce qui conduit pour une teneur de 23 % à une erreur absolue de 0,40 %.

6.2.5. COURBE D'ÉTALONNAGE DU MOLYBDÈNE.

Les équations de la droite d'étalonnage du molybdène (fig. 31) sont les suivantes :

$$(6-11) \quad C_{Mo} \% = 12.094.10^{-8} N_{\text{coups}} - 17.779.10^{-4}$$

$$(6-12) \quad N_{\text{coups}} = 8268 (C \% + 1,7779)$$

La sensibilité pour un temps de comptage de 1 minute est de :

$$(6-13) \quad S = 8268 \text{ coups}/\%/\text{mn}$$

L'erreur sur la concentration est donnée par la relation :

$$(6-14) \quad \Delta C_{Mo} \% = 0,033 \sqrt{C \% + 1,7779}$$

ce qui pour une concentration de 2,2 % conduit à une erreur absolue de 0,07 %.

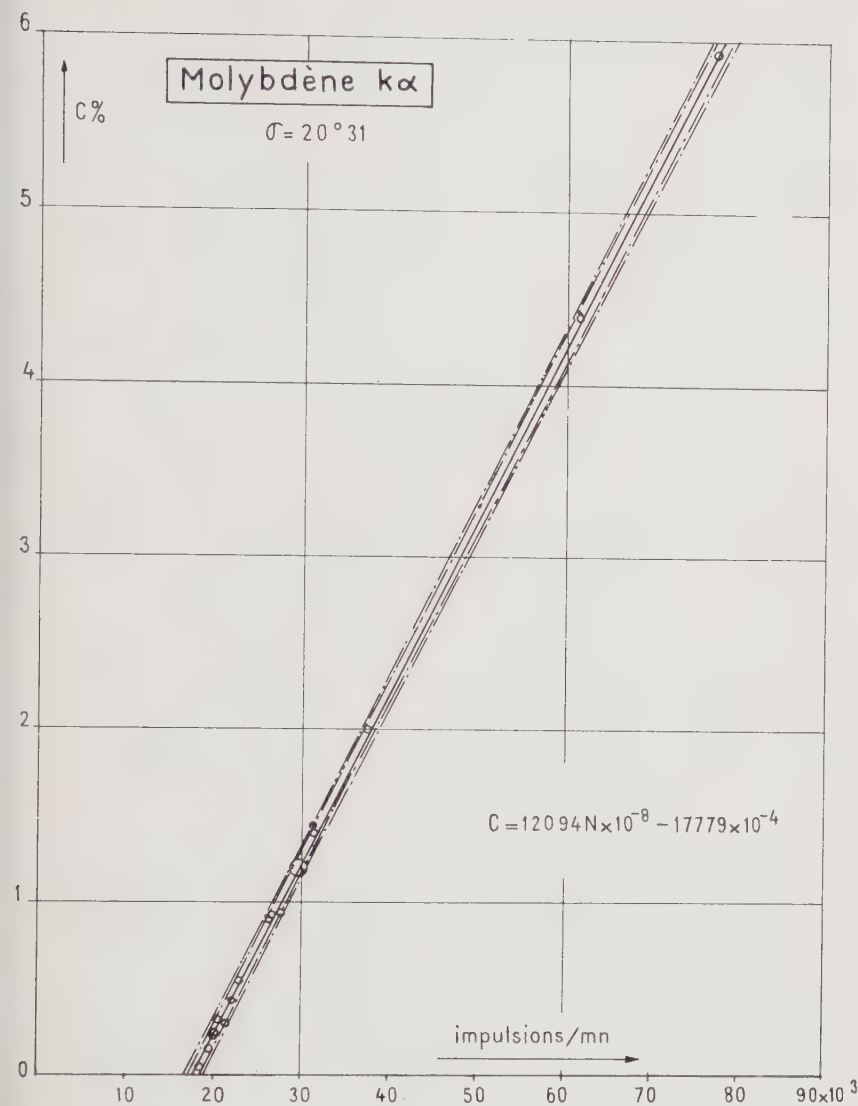


FIG. 31. — Courbe d'étalonnage du molybdène et ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 % et de 99 %

5.2.6. COURBE D'ÉTALONNAGE DU TITANE (fig. 32).

Les équations des droites d'étalonnage du titane sont les suivantes :

$$(6-15) \quad C_{Ti} \% = 73.533 \cdot 10^{-8} N_{\text{coups}} - 1,374$$

$$(6-16) \quad N_{\text{coups}} = 1358 (C_{Ti} \% + 1,374)$$

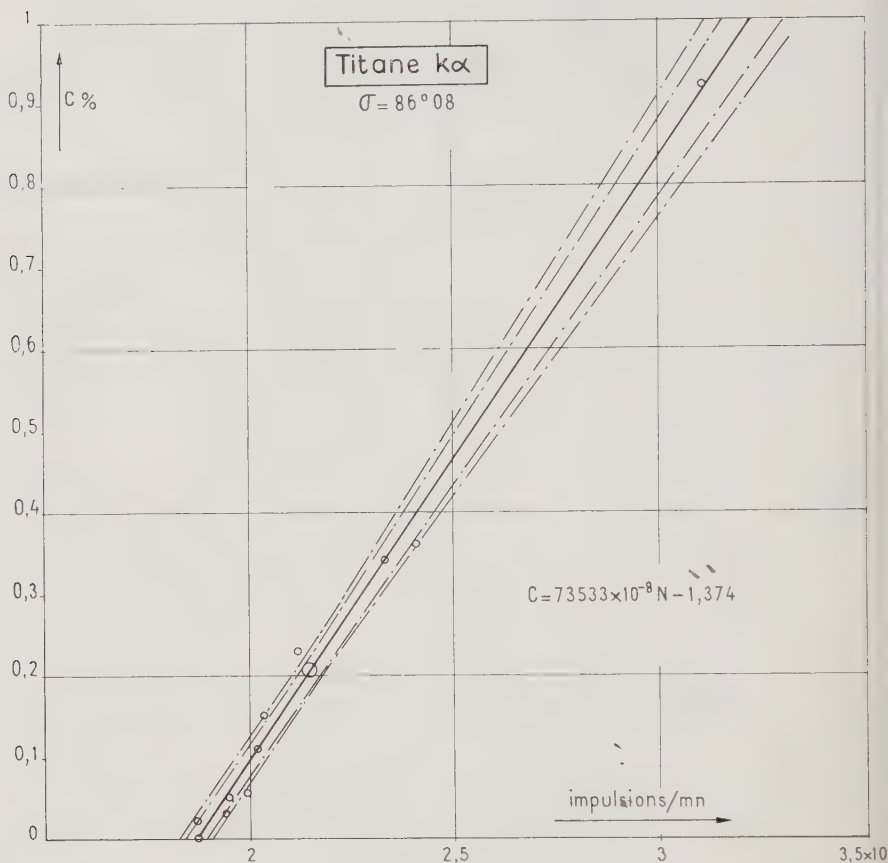


FIG. 32. — Courbe d'étalonnage du titane et ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 % et de 99 %

Le temps de comptage étant de 4 minutes, la sensibilité S est égale à :

$$(6-17) \quad S = 340 \text{ coups}/\%/\text{mn}$$

L'erreur absolue due à la statistique de comptage est donnée par la relation :

$$(6-18) \quad \Delta C_{Ti} \% = 0,08 \sqrt{C_{Ti} \% + 1,374}$$

Pour une teneur de 2,63 % elle est égale à 0,16 %, soit une erreur relative d'environ 6 %.

6.2.7. COURBE D'ÉTALONNAGE DU NIOBIUM (fig. 33).

Les droites d'étalonnage du niobium ont pour équation :

$$(6-19) \quad C_{Nb} \% = 10.295 \cdot 10^{-8} N_{\text{coups}} - 1,5872$$

$$(6-20) \quad N_{\text{coups}} = 9714 (C_{Nb} \% + 1,582)$$

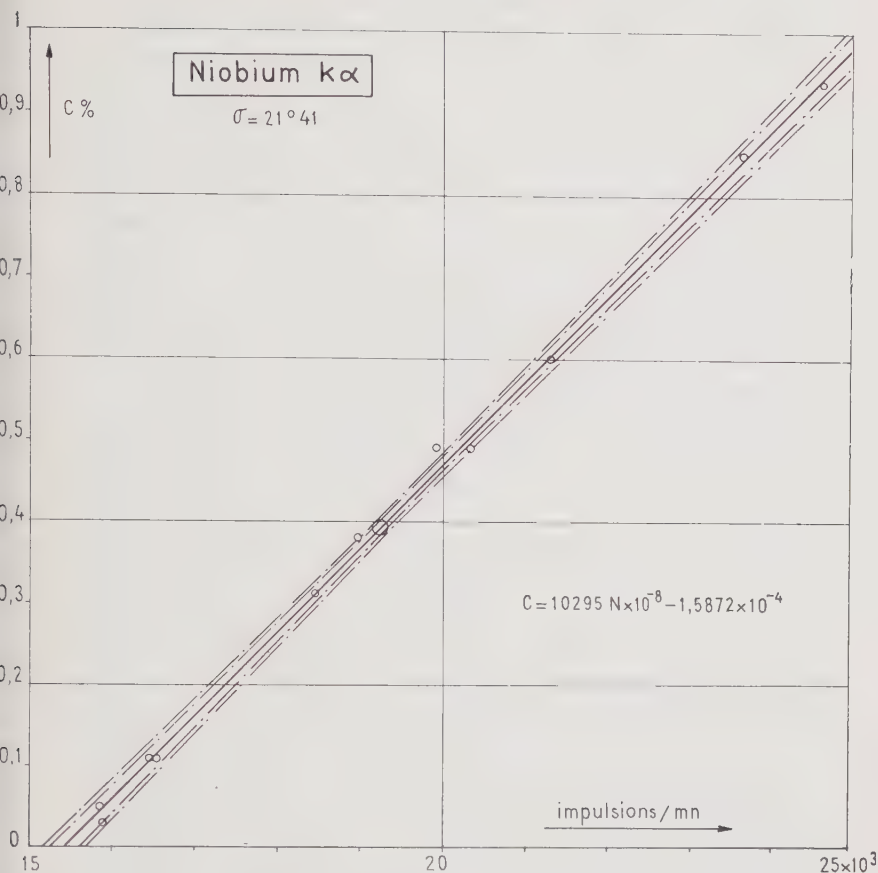


FIG. 33. — Courbe d'étalonnage du niobium et ses hyperboles d'erreurs équiprobables aux niveaux de probabilité de 95 % et de 99 %

Le temps de comptage étant de 1 minute, la sensibilité est égale à :

$$(6-21) \quad S = 9714 \text{ coups}/\%/mn$$

L'erreur absolue due à la statistique de comptage est donnée par la relation :

$$(6-22) \quad \Delta C_{Nb} \% = 0,03 \sqrt{C_{Nb} \% + 1,582}$$

Pour une teneur de 1 % cette erreur est égale à 0,15 %.

6.3. ÉTUDE STATISTIQUE DES ÉCARTS RELEVÉS ENTRE LES DOSAGES SUR PERLE DE BORAX ET LES RÉSULTATS FOURNIS PAR DIVERS LABORATOIRES D'ACIÉRIES.

Nous avons tracé les droites de HENRY des populations d'écarts relevés entre les dosages effectués par nos soins et ceux que nous ont fournis un certain nombre de laboratoires d'aciérie. Les figures 34 à 39 présentent les résultats obtenus. Nous avons rassemblé ci-dessous les moyennes et les écarts types mesurés sur les diagrammes.

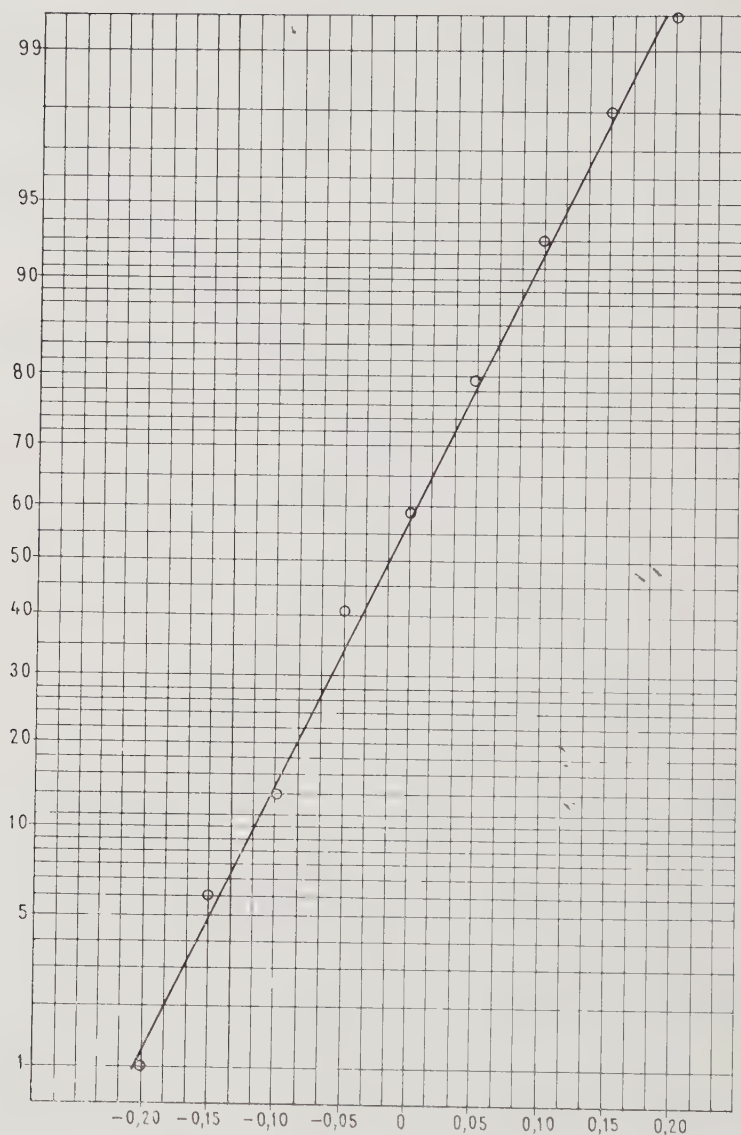


FIG. 34. — Droite de HENRY du manganèse

Manganèse : moyenne, 0,017 %; écart type, 0,084 %.

Nickel : moyenne, 0,025 %; écart type, 0,14 %.

Molybdène : moyenne, 0,005 %; écart type 0,06 %.

Niobium : moyenne, 0,00 %; écart type 0,03 %.

Titane : moyenne, 0,005 %; écart type, 0,03 %.

Chrome : moyenne, 0,00 %; écart type, 0,22 %.

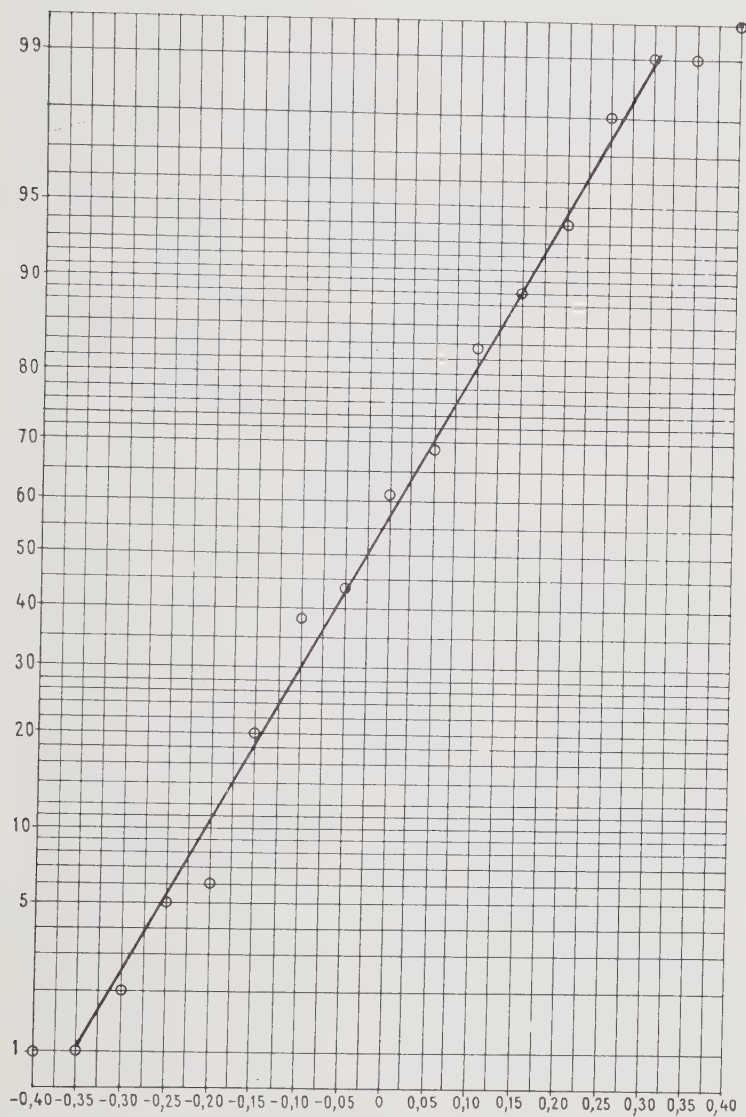


FIG. 35. — Droite de HENRY du nickel

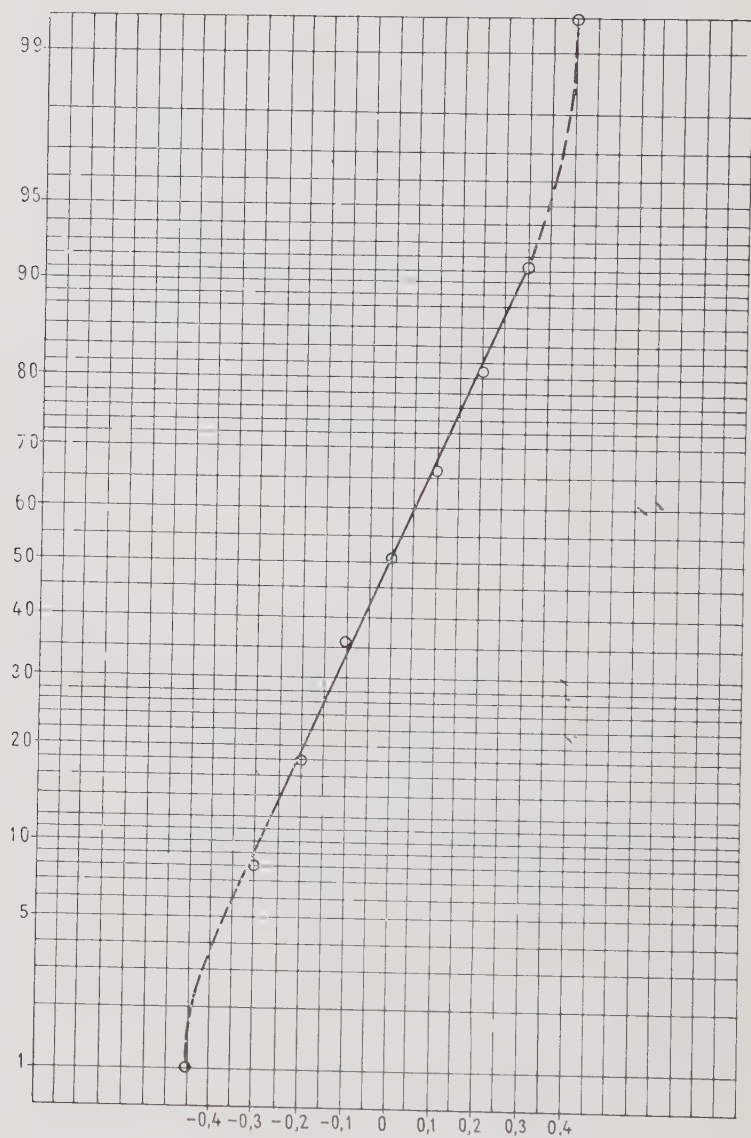


FIG. 36. — Droite de HENRY du chrome

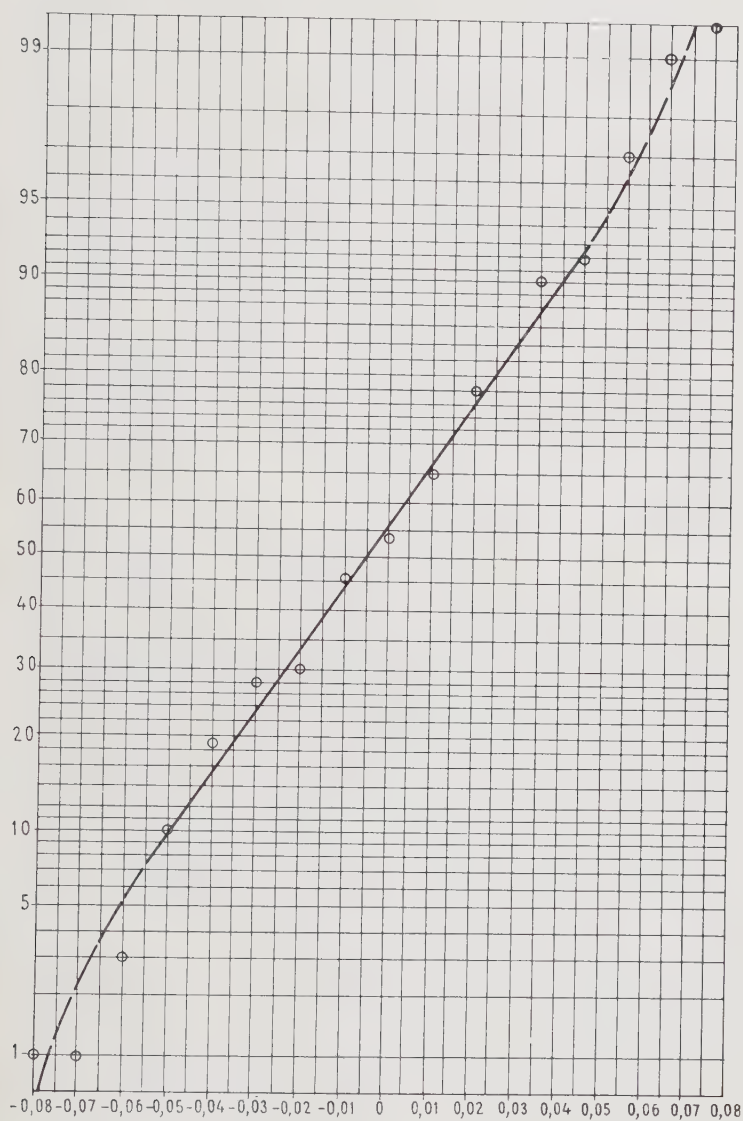


FIG. 37. — Droite de HENRY du titane

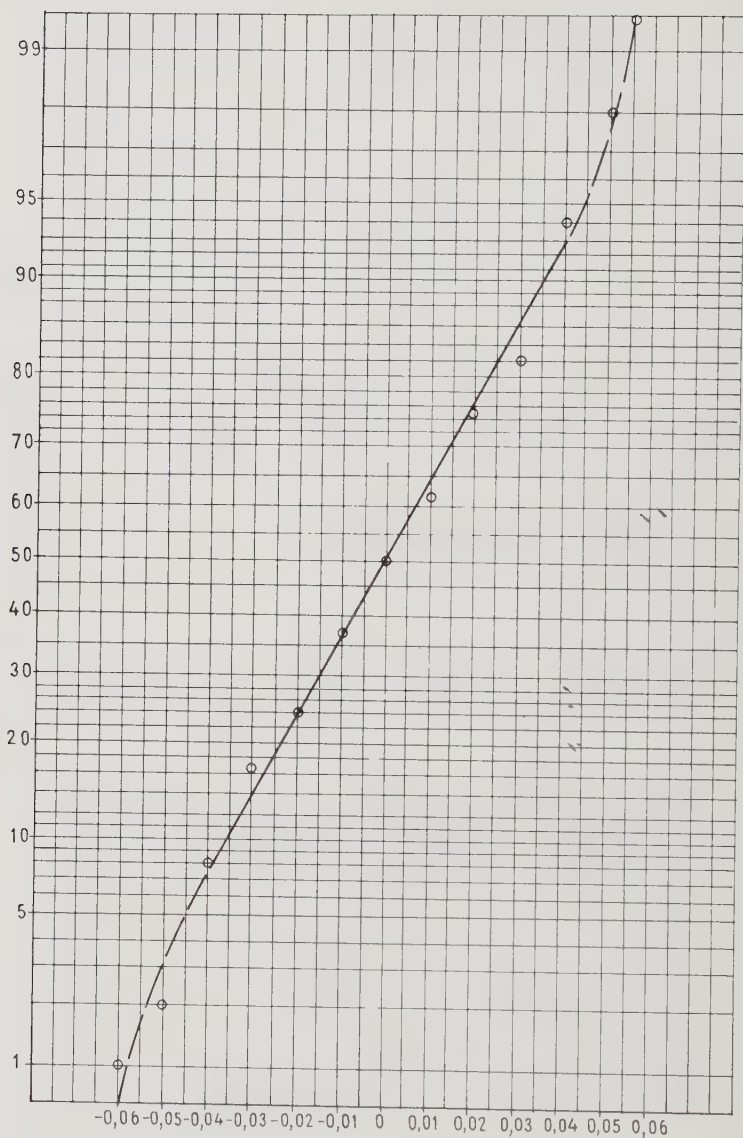


FIG. 38. — Droite de HENRY du niobium

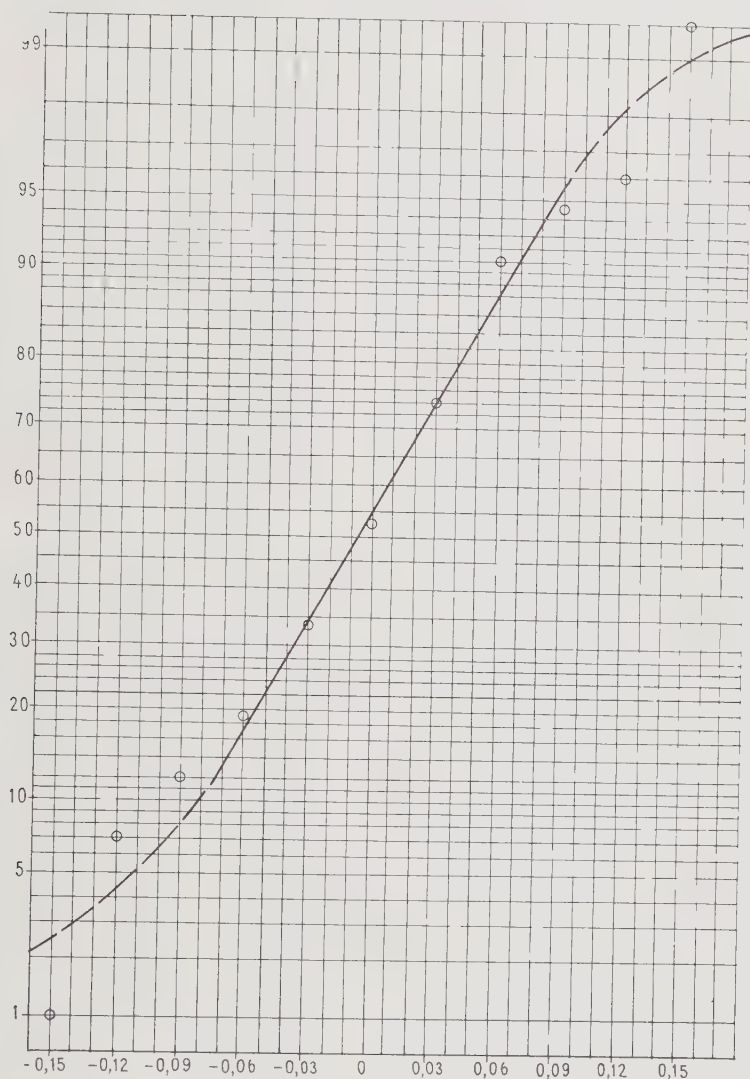


FIG. 39. — Droite de HENRY du molybdène

Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur échantillons massifs montre qu'ils sont très voisins pour tous les éléments sauf pour le chrome pour lequel la méthode de la perle de borax l'emporte très nettement sur la technique des corrections de MARTI. Pour cet élément la moyenne des écarts passe en effet de $-0,32$ à $0,00$ et l'écart type de $0,37$ à $0,22$.

7. LES LIMITES DES MÉTHODES ET LEURS DOMAINES D'APPLICATION RESPECTIFS

La méthode de MARTI permet le dosage de tous les éléments présents dans les alliages inoxydables dont nous avons étudié l'analyse. Ses performances semblent toutefois très insuffisantes pour autoriser le dosage du chrome, l'erreur commise pouvant être considérée comme inacceptable dans le cadre d'analyses de contrôle. Une étude plus approfondie basée sur un calcul d'erreur permettrait sans doute de dégager un mode d'utilisation de la méthode de MARTI réduisant la marge d'incertitude de l'analyse dans de notables proportions. Cette étude et l'exploitation de la méthode qui, logiquement en découlerait, nécessiteraient des moyens de calculs dont nous ne disposons pas dans notre laboratoire (méthode des moindres carrés pour résoudre le système d'équations 3-2 auquel il faut ajouter la relation exprimant que la somme des concentrations est égale à 1). En résumé, la méthode de MARTI ne permet guère qu'un bon dosage semi-quantitatif du chrome de la façon dont nous l'avons exploitée.

La méthode de la perle de borax permet le dosage de tous les éléments cités au § 1 à l'exclusion du cuivre et du silicium, pour des raisons inhérentes à l'appareillage utilisé. En effet le rayonnement primaire contient les raies du cuivre et en particulier ses raies k en raison de la présence de cet élément dans les matériaux ayant servi à la construction du tube à rayons X. L'intensité des raies caractéristiques du cuivre présentes dans le rayonnement primaire est telle que le rayonnement de fluorescence issu de l'échantillon se trouve noyé dans un bruit de fond constitué sans doute par le rayonnement du cuivre diffusé par la perle. D'un point de vue quantitatif le signal à étudier est environ 10 fois moins fort que le bruit de fond pour une teneur en cuivre de 1 %. Ces considérations montrent qu'une méthode de dilution telle que la méthode de la perle de borax ne permet pas le dosage du cuivre dans les aciers inoxydables avec le matériel dont nous disposons. Soulignons que la Société Siemens a étudié ce problème et qu'elle vend actuellement des tubes à anticathode d'or qui présentent un rayonnement parasite de cuivre très atténué.

L'usage simultané de l'analyse sur échantillon massif et sur perle de borax permet l'analyse de tous les éléments à doser dans les alliages inoxydables. Une telle pratique n'allongerait pas les temps d'analyse puisque notre appareillage étant du type séquentiel, nous devons faire nos comptages éléments par éléments. Dans le cas des analyses de fils, le laboratoire de chimie devra continuer à doser le cuivre.

Cette étude a mis en relief la relative universalité des méthodes d'analyse par fluorescence X, méthodes qui peuvent être appliquées à des alliages très différents des aciers inoxydables sous réserve que les éléments à doser possèdent un nombre atomique supérieur à 12.

E.C.A.N INDRET

44-INDRET

8. ANNEXES

ANNEXE I. — Réglage du spectromètre.

ANNEXE II. — Notion d'erreur statistique de comptage en dosimétrie des rayons X. Application aux problèmes d'analyse quantitative.

ANNEXE III. — Calcul des droites de régression linéaire et des hyperboles d'erreurs équiprobables qui les entourent.

Annexe I

RÉGLAGES DU SPECTROMÈTRE

1. RÉGLAGES DE L'ENSEMBLE DE COMPTAGE.

Les détecteurs dits proportionnels délivrent des impulsions électriques dont l'énergie est proportionnelle à celle des photons X captés. Le compteur à scintillations et le compteur proportionnel à flux de gaz possèdent cette propriété. En pratique, les impulsions recueillies à la sortie du détecteur sont des impulsions de tension dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie des quantas X qui l'ont frappés. Ces impulsions ont une forme sensiblement gaussienne et leurs amplitudes sont elles-mêmes distribuées de façon gaussienne dans le cas où l'on détecte une radiation X monochromatique. Elles sont standardisées, après avoir subi une amplification de tension grâce à un montage électronique appelé discriminateur qui permet d'isoler les impulsions dont les amplitudes sont comprises entre deux valeurs choisies à l'avance. Ce procédé permet d'isoler par un moyen électronique les impulsions correspondant à une raie X, il s'agit donc d'un véritable monochromateur électronique. La distribution des amplitudes étant sensiblement gaussienne dans le cas d'une radiation monochromatique peut être caractérisée par sa valeur moyenne et sa largeur à mi-hauteur, lesquelles se mesurent évidemment en volts. Ces deux grandeurs dépendant de la tension d'alimentation du détecteur et du coefficient d'amplification choisi, on a coutume de caractériser un détecteur par leur rapport pour une longueur d'onde donnée; ce rapport se nomme pouvoir de résolution énergétique du compteur.

Pour mesurer l'intensité d'une raie X caractéristique d'un élément, le problème se pose donc de choisir la tension d'alimentation du compteur utilisé le coefficient d'amplification de l'amplificateur linéaire et les réglages du discriminateur qui détermineront le domaine d'énergie des impulsions qui seront comptées. En pratique on choisit généralement pour des raisons de simplicité de travailler avec des réglages immuables du discriminateur en faisant seulement varier la haute tension du compteur.

Cette méthode de travail est particulièrement bien adaptée à l'appareillage Siemens. Elle suppose toutefois que l'on a préalablement vérifié que les conditions de discrimination choisies sont compatibles avec la largeur de la raie utilisée et permettent d'éliminer les éventuelles interférences indésirables. Dans ce but, on construit le spectre des impulsions délivrées par le compteur, spectre généralement appelé distribution énergétique des impulsions.

Le discriminateur définit le domaine des impulsions qui seront comptées par un « seuil » et une « fenêtre ». Le seuil permet de compter toutes les impulsions dont l'amplitude est supérieure à une certaine valeur, le discriminateur fonctionne en ce cas dans la position dite « intégrale ». Le seuil et la fenêtre utilisés simultanément permettent de compter les impulsions dont les amplitudes sont comprises entre deux valeurs dont l'une correspond à la valeur du seuil et l'autre à la valeur du seuil augmentée de celle de la fenêtre; le discriminateur fonctionne dans ce cas dans la position dite « différentielle ». Pour

enregistrer une distribution énergétique, la tension d'alimentation du compteur étant préalablement réglée de façon à obtenir un niveau moyen des impulsions d'environ 15 volts, on explore le spectre d'énergie des impulsions en déplaçant le seuil du discriminateur de volt en volt et en prenant une fenêtre égale à 20 % du seuil. Un temps de comptage de 0,2 minute suffit généralement pour que l'erreur statistique de comptage soit négligeable.

Les figures 40 à 48 montrent les distributions énergétiques obtenues pour le silicium et le titane à l'aide du compteur à flux gazeux et pour le chrome, le manganèse, le fer, le nickel, le cuivre, le niobium et le molybdène à l'aide du compteur à scintillations. Le diagramme de la figure 19 montre la variation de la haute tension d'alimentation du compteur à scintillations en fonction de la longueur d'onde des raies détectées pour que leur distribution énergétique soit centrée sur 15 volts, le coefficient d'amplification de l'amplificateur linéaire restant le même dans tous les cas. Nous n'avons pas tracé cette courbe pour le compteur à flux de gaz parce qu'il ne sert que pour 2 éléments.

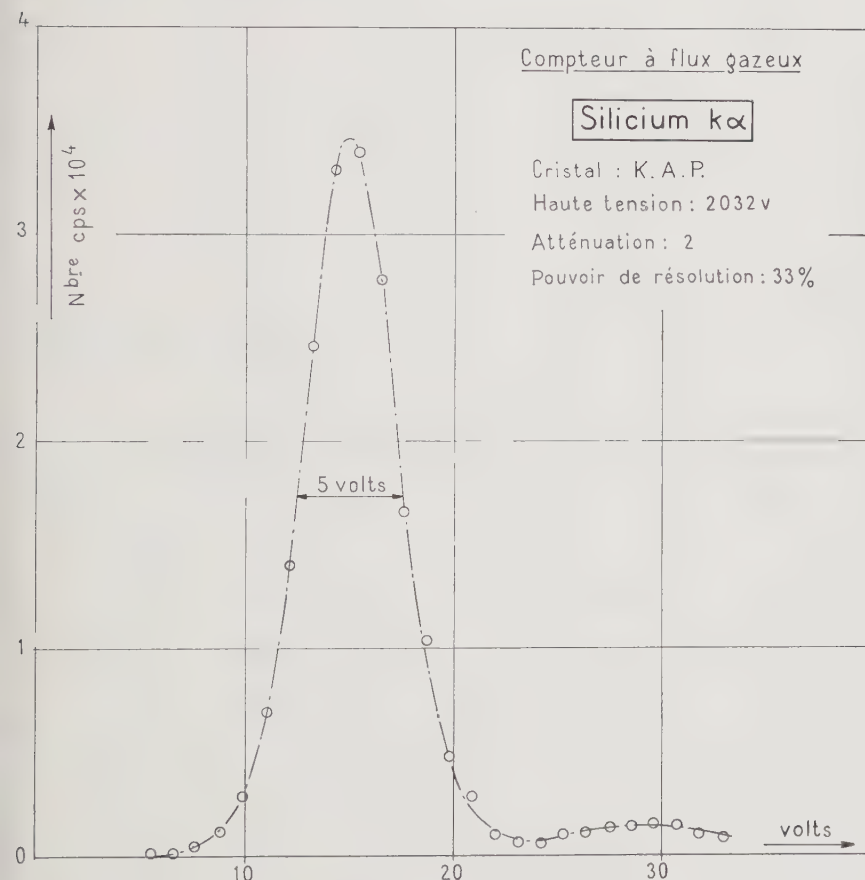
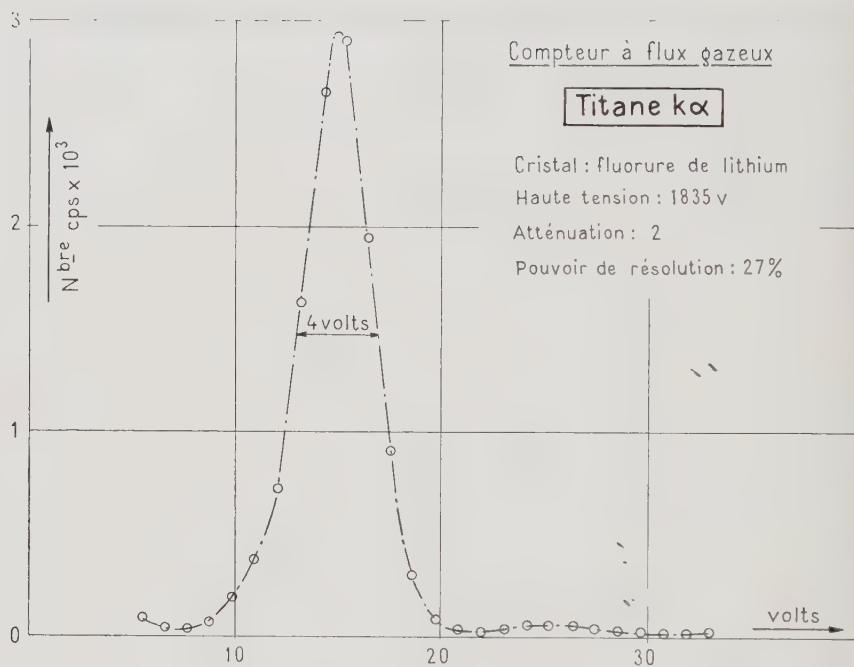
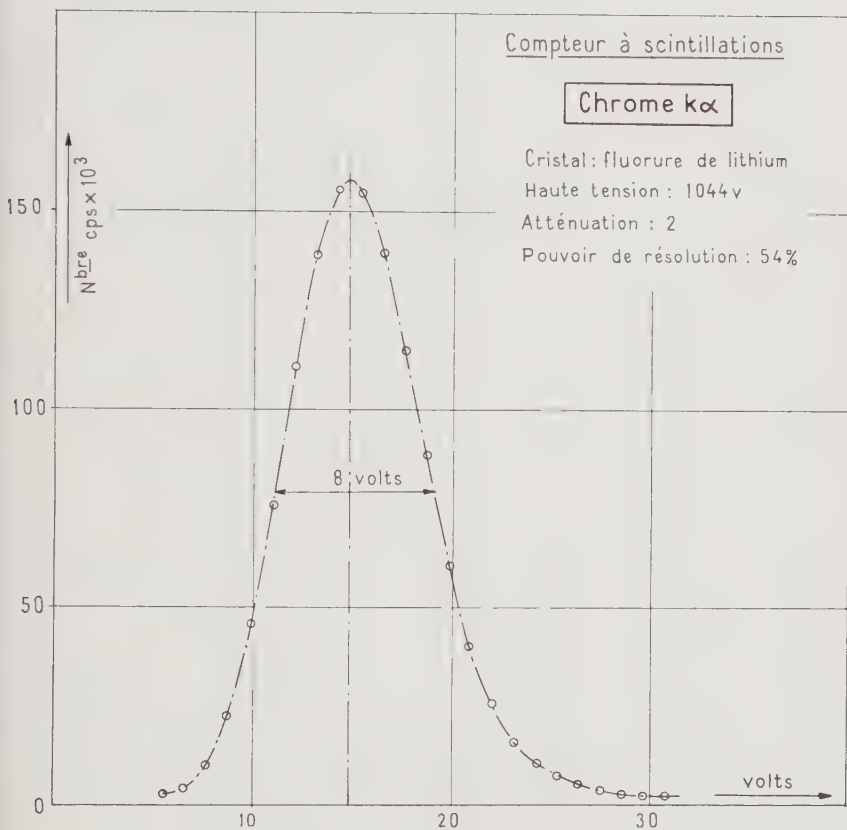
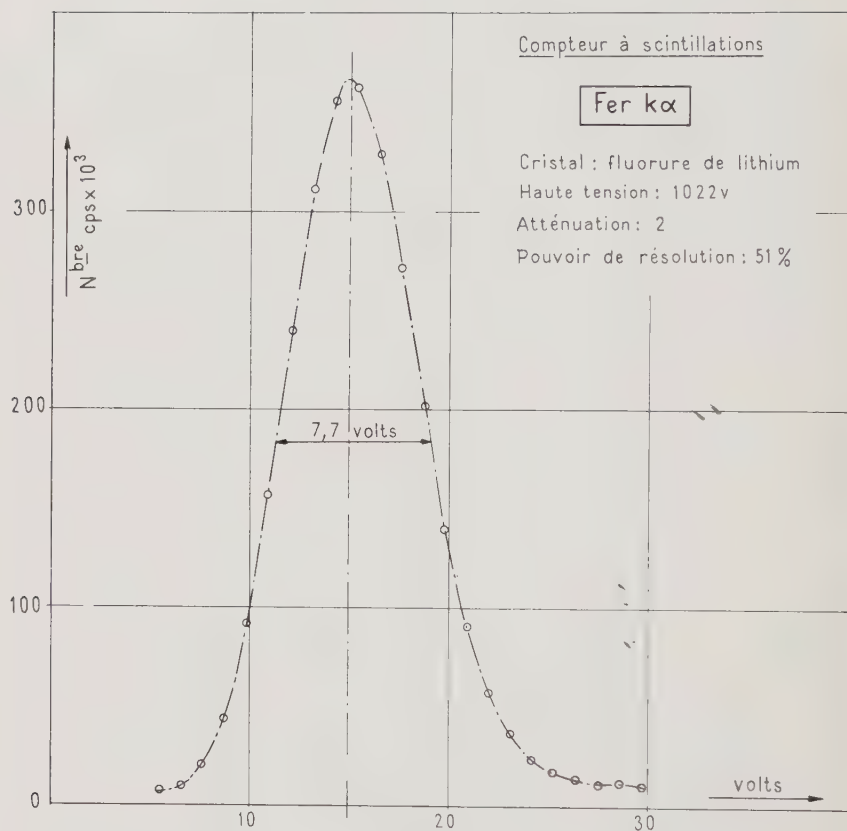
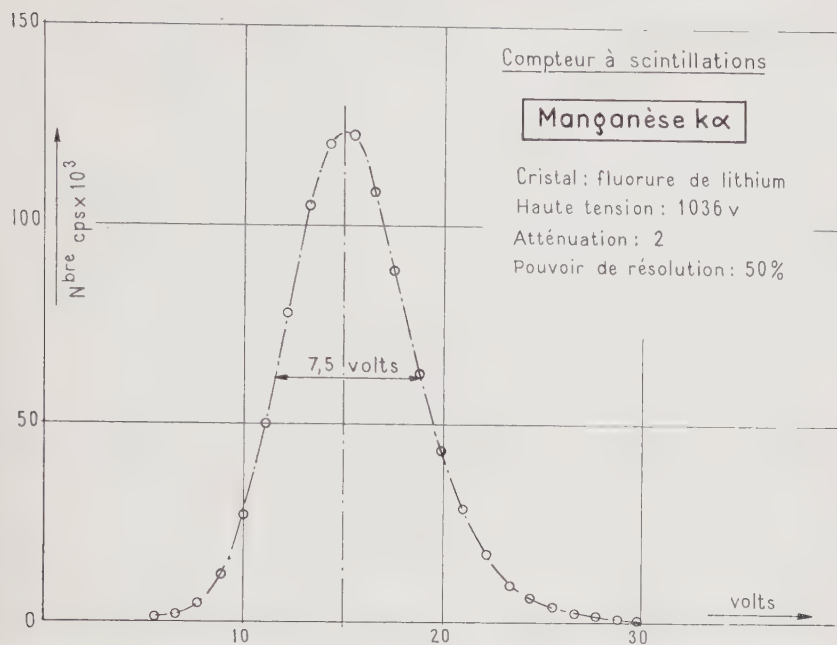
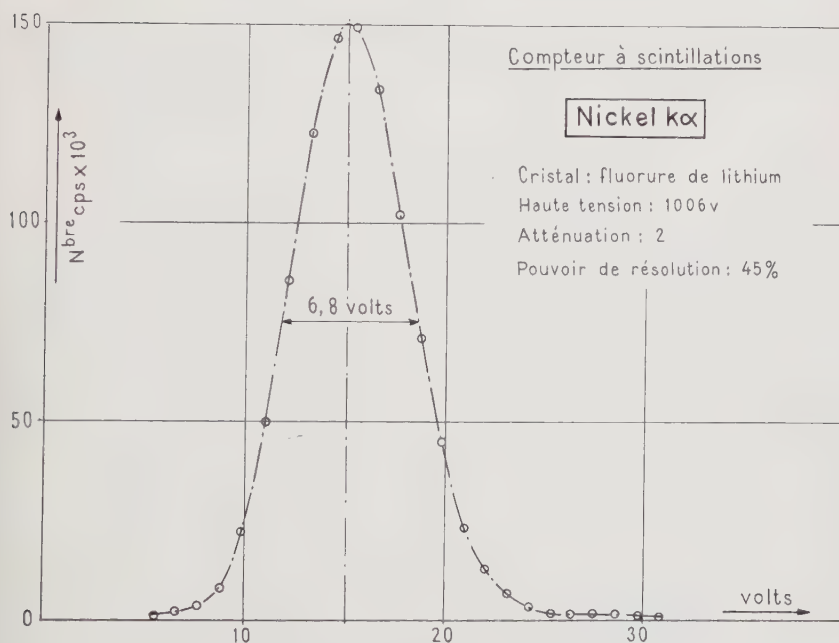


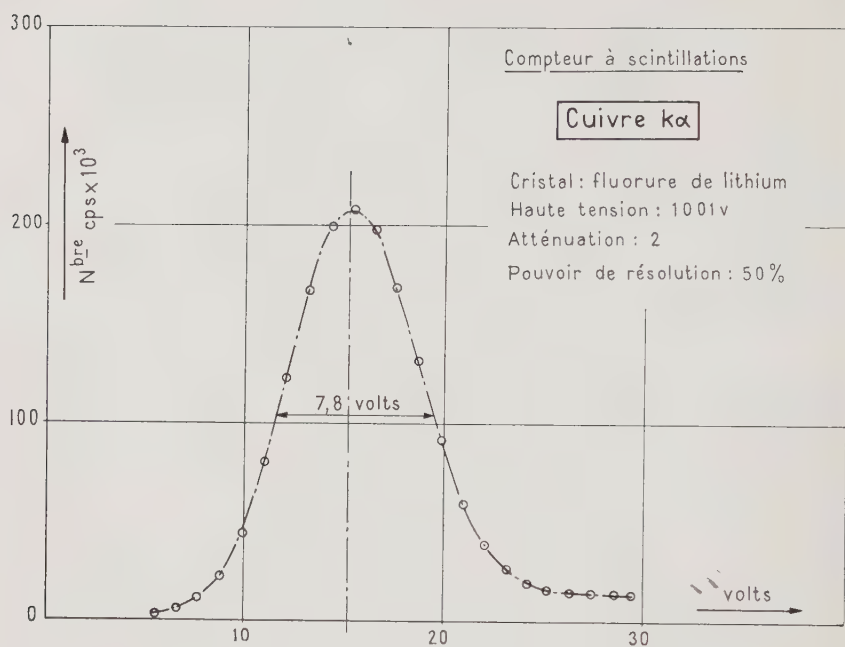
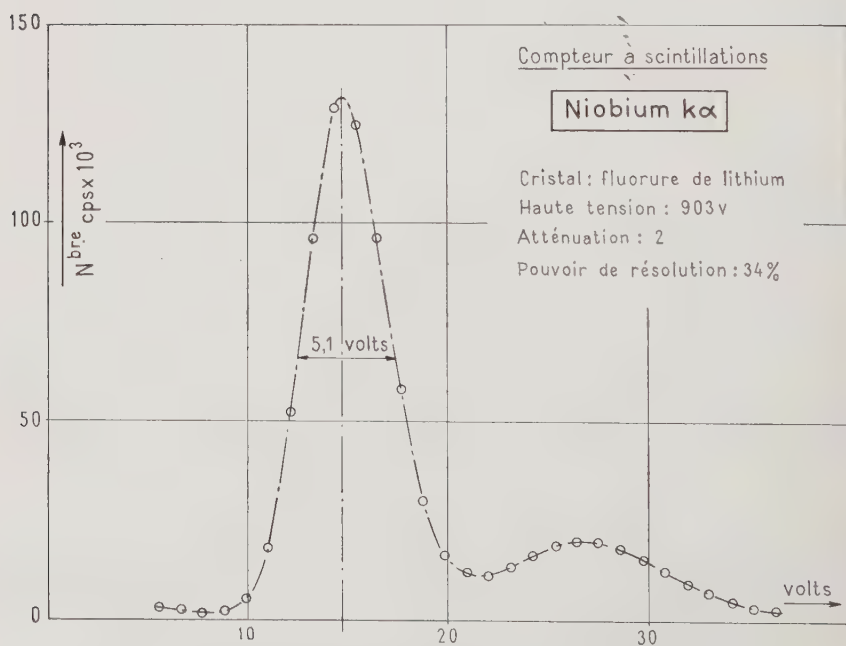
FIG. 40. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à Si $K\alpha$

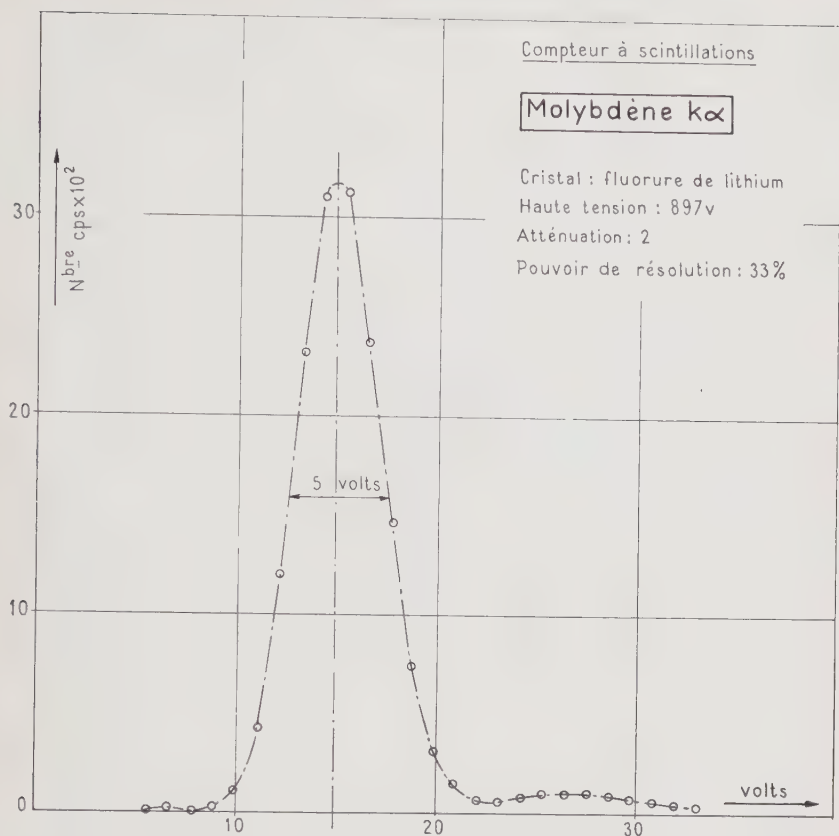
FIG. 41. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à $Ti k\alpha$

FIG. 42. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à Cr $k\alpha$

FIG. 43. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à Fe α

FIG. 44. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à Mn $K\alpha$ FIG. 45. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à Ni $K\alpha$

FIG. 46. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à $\text{Cu } k\alpha$ FIG. 47. — Spectre d'énergie correspondant aux impulsions de la raie $\text{Nb } k\alpha$

FIG. 48. — Spectre d'énergie des impulsions correspondant à Mo $k\alpha$

Pour éviter que le pic de la distribution d'énergie ne sorte de la fenêtre du discriminateur d'impulsions sous l'effet des diverses dérives qui peuvent affecter l'électronique de comptage, on choisit une fenêtre égale ou supérieure au double de la largeur à mi-hauteur de la distribution. Nous avons choisi un seuil de 7 volts et une fenêtre de 16 volts pour toutes les radiations utilisées. En pratique, pour régler l'ensemble de comptage l'opérateur recherche la haute tension d'alimentation du détecteur nécessaire pour centrer le pic de la distribution d'énergie sur la fenêtre choisie; il est commode de réduire la fenêtre du discriminateur pour faire ce réglage et nous avons généralement choisi un seuil de 10 volts pour une fenêtre de 10 volts. La haute tension peut varier de 0,5 volt en 0,5 volt et on obtient un réglage extrêmement rapide en recherchant les haute tensions V_1 et V_2 qui donnent un même comptage sur le pic; la haute tension qui centre ce dernier sur 15 volts est en effet la moyenne arithmétique de ces deux tensions s'il est parfaitement symétrique. Une légère asymétrie du pic se traduit par un écart de centrage qui n'importe pas quand la fenêtre choisie pour travailler est égale au double de la largeur à mi-hauteur de la distribution.

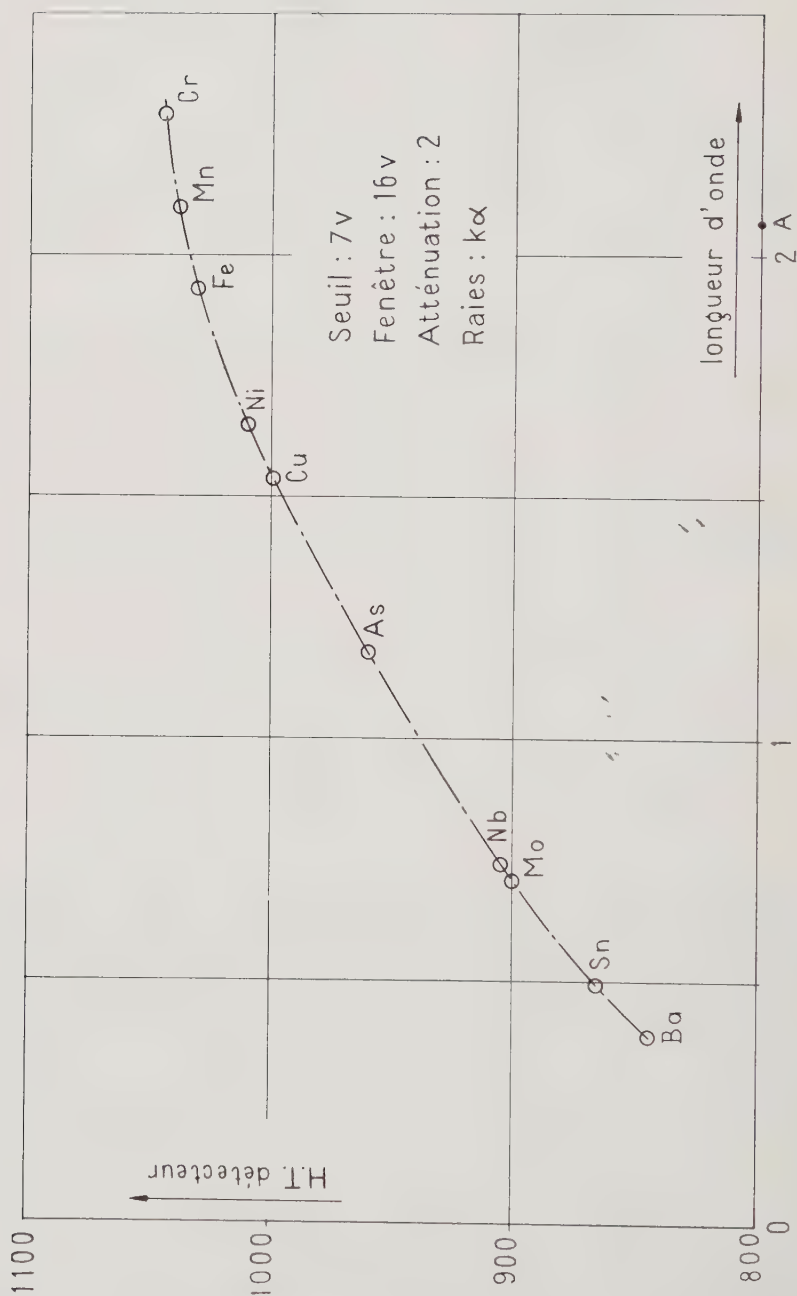
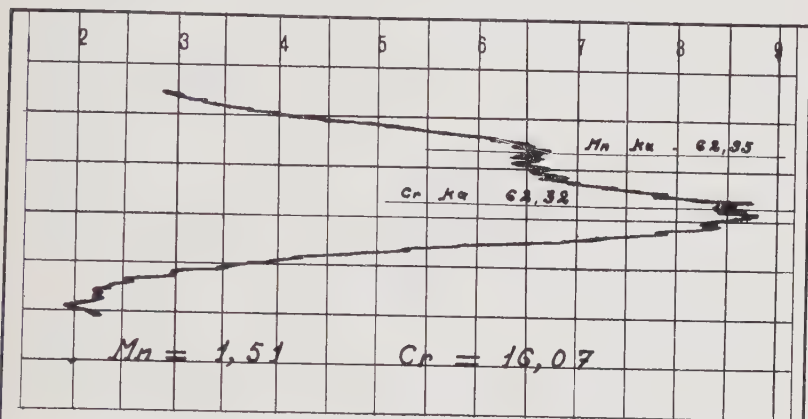


FIG. 49. — Variation de la haute tension d'alimentation du compteur à scintillations en fonction de la longueur d'onde des radiations détectées

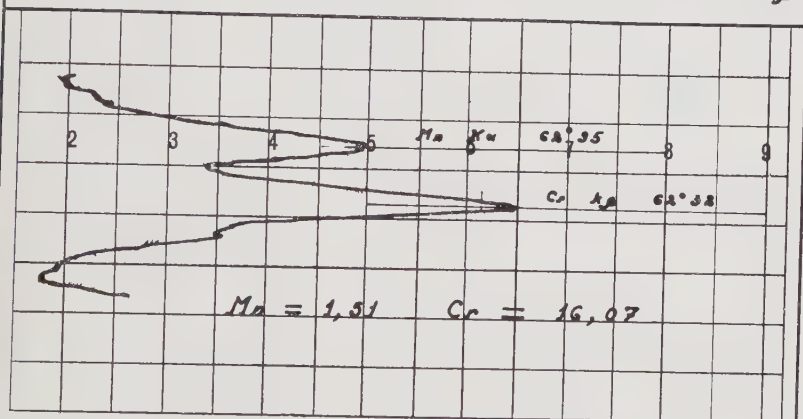
2. ÉTUDE DE LA RÉOLUTION DU SPECTROMÈTRE. CHOIX DES FENTES DE SOLLER UTILISÉES.

Les raies $k\alpha$ du silicium et du titane sont isolées à l'aide respectivement d'un cristal de K.A.P. et d'un cristal de Li F; il n'existe aucun risque d'interférences pour ces raies qui sont, dans les deux cas, bien séparées de leurs voisines. Il y a par contre possibilité d'interférences entre les raies $k\beta$ de chrome et $k\alpha$ de manganèse et celles de niobium et de molybdène. La figure 50 montre l'enregistrement des raies de chrome et de manganèse obtenu avec un



Fentes de Soller de $0,40^\circ$

mauvaise résolution des raies $Mn\ k\alpha$ et $Cr\ k\beta$



Fentes de Soller de $0,15^\circ$

résolution satisfaisante des raies $Mn\ k\alpha$ et $Cr\ k\beta$

FIG. 50. — Enregistrement des raies $k\alpha$ de chrome et $k\alpha$ de manganèse obtenus avec des fentes de Soller de $0,40^\circ$ et $0,15^\circ$

échantillon contenant 16,07 % de Cr et 1,51 % de Mn en utilisant successive-
ment des fentes de Soller de $0,15^\circ$ et $0,40^\circ$. (On caractérise généralement des
fentes de Soller par leur divergence exprimée en degré). Dans le cas des fentes
de Soller de $0,40^\circ$, les raies de chrome et de manganèse ne sont pas séparées
alors que, dans le cas des fentes de $0,15^\circ$, elles le sont de façon satisfaisante.
Bien entendu l'utilisation de fentes de Soller de faible divergence s'accompagne
malheureusement d'un affaiblissement important de l'intensité du faisceau de

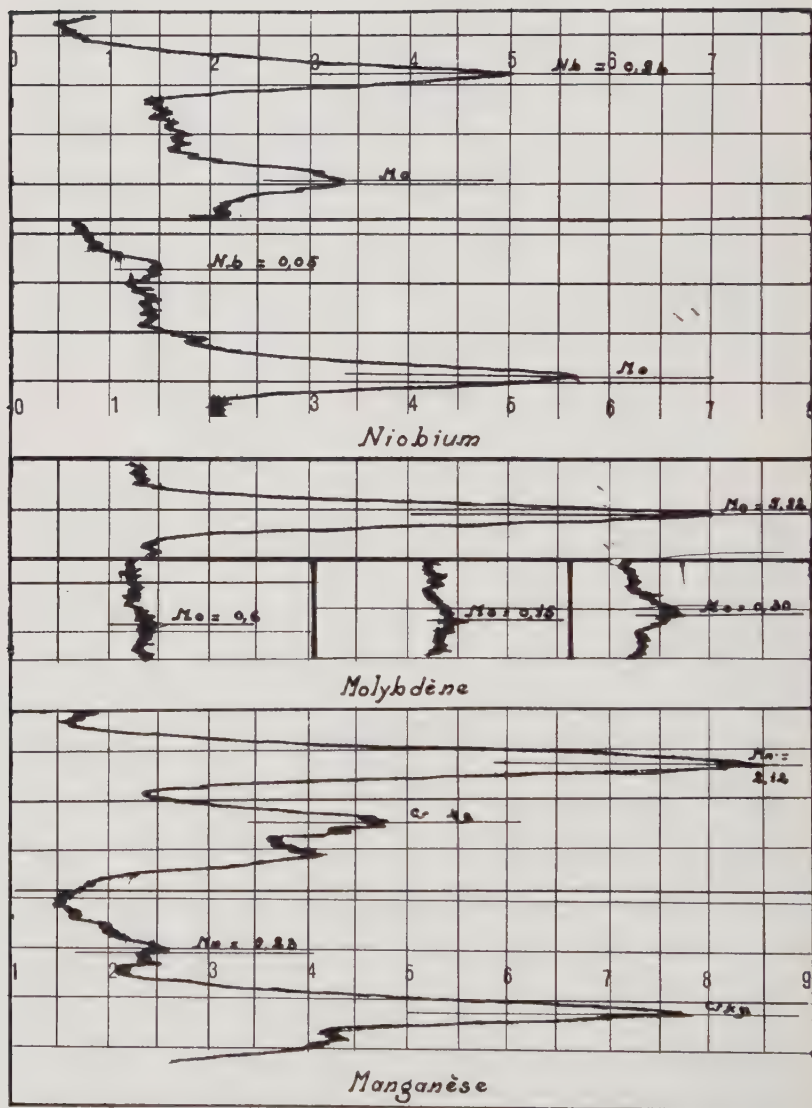


FIG. 51. — Enregistrement des raies de niobium, molybdène, chrome et manganèse

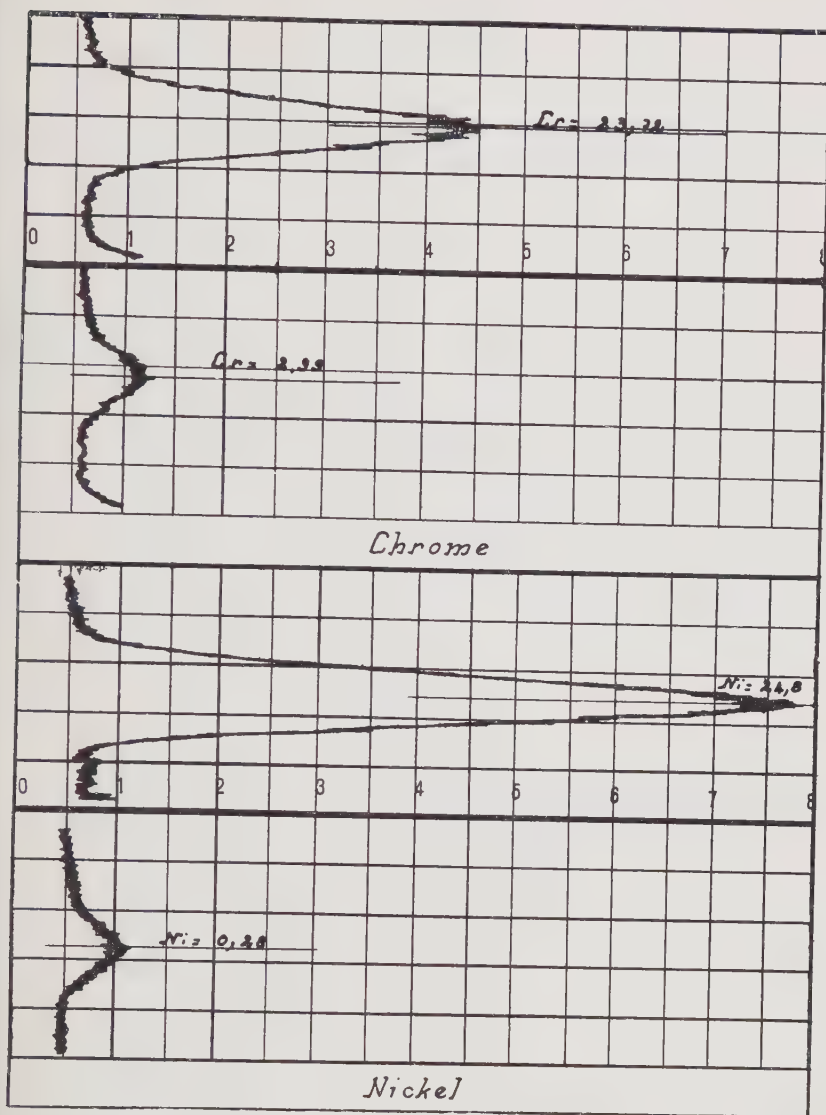


FIG. 52. — Enregistrement des raies de nickel et de chrome

rayons X qui les traverse. La figure 51 illustre les interférences existant entre les raies k du niobium et du molybdène. Comme on peut le voir ces raies sont bien séparées et il n'y a pas de risque d'interférences gênantes. Les raies de molybdène et niobium ont été enregistrées pour différentes teneurs de ces deux éléments afin de vérifier l'existence d'une raie aux faibles teneurs. Les fentes de Solter utilisées pour ces enregistrements étaient des fentes de 0,40°. La figure 52 montre les enregistrements des raies de chrome et de nickel pour différentes teneurs de ces éléments; il n'existe aucun risque d'interférences.

Annexe II

NOTION D'ERREUR STATISTIQUE
DE COMPTAGE EN DOSIMÉTRIE DES RAYONS X
APPLICATION
AUX PROBLÈMES D'ANALYSE QUANTITATIVE

La loi de distribution du nombre de photons X détectés par un compteur pendant une durée prédéterminée et constante est une loi de Poisson. Ceci signifie que l'écart type d'une population de mesures suffisamment grande (par exemple 100 mesures) est égal à la racine carrée de la moyenne de cette population. Une loi de Poisson étant une loi de Gauss particulière, ces considérations permettent une estimation précise de l'intervalle dans lequel se trouve la vraie valeur du nombre de photons comptés (entendons par là la valeur moyenne d'une nombreuse population de mesures). Cet intervalle est déterminé par $N \pm g.s.$, où g est égal au coefficient de la loi de Gauss correspondant au niveau de probabilité choisi et $s = \sqrt{N}$. Le tableau V donne les valeurs de g à divers niveaux de probabilité :

TABLEAU V

Valeurs du coefficient de la loi de Gauss à divers niveaux de probabilité

g	Niveau de probabilité
0,5	38,3 %
1,00	68,3 %
1,96	95,0 %
3,00	99,7 %
4,00	99,99 %

En pratique on peut donc dire que l'erreur « statistique » commise sur un comptage de photons est égale à la racine carrée de ce comptage multipliée par un coefficient qui sera généralement pris égal à 3 ce qui correspond au niveau de probabilité de 99,7 %. Sur 100 mesures, 99,7 % d'entre elles seront donc comprises entre $N + 3.\sqrt{N}$ et $N - 3.\sqrt{N}$.

Dans le cas d'une relation d'étalonnage rigoureusement linéaire, celle-ci peut s'écrire :

$$(1) \quad N(c \%) = S.c \% .t + N(0 \%)$$

avec :

S = Sensibilité exprimée en coups par % et par minutes.

t = Temps de comptage.

Le terme N (0 %) représente la contribution du fond à l'intensité de la raie.

La relation (1) peut encore s'écrire :

$$(2) \quad N(c\%) = S \cdot (c\% + c_0) t$$

avec : $S \cdot c_0 \cdot t = N(0\%)$.

L'erreur statistique sur N (c %) est donnée par la relation :

$$(3) \quad \Delta N(c\%) = g \cdot \sqrt{N(c\%)} = g \cdot \sqrt{S \cdot (c\% + c_0) \cdot t}$$

L'erreur statistique sur c % s'exprime par :

$$(4) \quad \Delta c\% = \frac{\Delta N(c\%)}{S \cdot t} = g \cdot \sqrt{\frac{(c\% + c_0)}{S \cdot t}}$$

La relation (4) peut être utilisée pour calculer l'erreur introduite par la statistique de comptage lors d'un dosage par spectrométrie de fluorescence X.

Annexe III

CALCUL DES DROITES DE RÉGRESSION LINÉAIRE ET DES HYPERBOLES D'ERREURS ÉQUIPROBABLES QUI LES ENTOURENT

Nous ne reprendrons pas l'exposé du principe du calcul des droites de régression et des hyperboles d'erreurs équiprobables (5), (6). Nous nous contenterons dans cette annexe de rappeler les relations qui permettent ces calculs.

Si nous disposons de n couples de valeurs x_i , y_i , la pente de la droite de régression de y en x peut être calculée à l'aide de la formule :

$$(1) \quad m_{y/x} = \frac{\sum x_i \cdot y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}$$

L'ordonnée à l'origine de la droite est calculée à l'aide de la relation :

$$(2) \quad y_0 = \frac{\sum y_i}{n} - m_{y/x} \frac{\sum x_i}{n}$$

La droite de régression a alors pour équation :

$$(3) \quad y = m_{y/x} \cdot x + y_0$$

Si on appelle y_i la valeur de y calculée à l'aide de l'équation (3) pour une valeur x_i de la variable x , cette valeur est entachée d'une certaine erreur calculable par la théorie des moindres carrés. A un niveau de probabilité donné, la vraie valeur de y_i se situe dans l'intervalle défini par la relation (4).

$$(4) \quad y_i \pm g \cdot S_y \sqrt{\frac{1-r_{xy}^2}{N-2} \cdot \left(1 + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{S_x^2}\right)}$$

Les termes entrant dans la relation (4) ont les définitions suivantes :

1. g = coefficient de la table de Student correspondant à $N-2$ degrés de liberté pour le niveau de probabilité choisi (N est le nombre de couples de valeurs qui ont permis le calcul de la droite de régression; si N est suffisamment grand on peut se servir de la loi de Gauss).

$$(5) \quad S_y^2 = \frac{1}{N} \cdot \left(\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \right)$$

$$(6) \quad S_x^2 = \frac{1}{N} \cdot \left(\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \right)$$

$$(7) \quad r_{xy} = \frac{\sum x_i \cdot y_i - (\sum x_i - \sum y_i)/N}{N \cdot S_y - S_x}$$

$$(8) \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

S_x et S_y sont les estimateurs des variances de x et de y , r_{xy} est leur coefficient de corrélation et $\bar{x}$ est la moyenne de x .

La relation (4) qui lie x_i et y_i définit une hyperbole dont les branches situées de part et d'autre de la droite de régression limitent l'intervalle de confiance au niveau de probabilité choisie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GUINIER. — *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Dunod).
- [2] CLARK. — *Les rayons X et leurs applications* (Dunod).
- [3] CASTAING, DESCHAMP, PHILIBERT. — *Optique des rayons X et microanalyse* (Hermann).
- [4] PHILIBERT. — *L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique*.
- [5] LINNIK. — *Méthode des moindres carrés* (Dunod).
- [6] PEYRET. — *Eléments de calculs des probabilités* (Eyrolles).
- [7] NEFF. — *Notions fondamentales sur la technique des mesures dans l'analyse spectrométrique aux rayons X* (Siemens).
- [8] SHERMANN. — The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, *Spectrochimica Acta*, vol VII, n° 5, décembre 1955 (Pergamon Pres).
- [9] SHERMANN. — Simplification of a formula in the correlation of fluorescent X-Ray intensities from mixtures, *Spectrochimica Acta*, n° 6, juillet 1959 (P.P.)

- [10] CLAISSE. — L'effet de matrice dans l'analyse par fluorescence X des échantillons polyphasés, *Méthodes physiques d'analyse*, janvier mars 1967.
- [11] CLAISSE. — Analyse quantitative précise par fluorescence des rayons X, Labo. du ministère des Mines, Québec, Canada, 1956.
- [12] MARTI. — Determination of the interelement effect in the X Ray fluorescence analysis of steels, *Spectrochimica Acta*, 1961, vol. 17, (P.P.).
- [13] MARTI. — On the determination of the interelement effect in the X ray fluorescence analysis of steels, *Spectrochimica Acta*, 1962, vol. 18 (P.P.).

TABLE DES MATIÈRES

Pages

—

1. INTRODUCTION (français, anglais, allemand).....	435
1.1. <i>Composition des alliages analysés</i>	435
1.2. <i>Problème d'échantillonnage</i>	436
1.3. <i>Problème d'étalonnage</i>	436
2. PROBLÈMES FONDAMENTAUX POSÉS PAR LA SPECTROMÉTRIE DE FLOUORESCENCE X... 439	
2.1. <i>Généralités</i>	439
2.1.1. Coefficient d'absorption.....	439
2.1.1.1. Définition des coefficients d'absorption linéaire et massique.....	439
2.1.1.2. Définition des sections efficaces d'absorption.....	440
2.1.1.3. Calcul du coefficient d'absorption massique d'un mélange de composition connue.....	441
2.1.1.4. Variation du coefficient d'absorption massique d'un élément en fonction de la longueur d'onde du rayonnement absorbé. Notion de discontinuité d'absorption.....	443
2.1.1.5. Calcul de la section efficace d'ionisation d'un élément sur son niveau K par des photons de longueur d'onde inférieure à λ_K	444
2.1.2. Diffusion cohérente.....	446
2.1.3. Effet COMPTON.....	446
2.1.4. Effet photoélectrique.....	447
2.1.4.1. Rayonnement de fluorescence.....	447
2.1.4.2. Effet AUGER.....	447
2.1.4.3. Définition du rendement quantique de fluorescence.....	447
2.1.4.4. Expression de l'intensité du rayonnement de fluorescence émis par une couche dx de matériau située à une distance x de la surface libre d'un échantillon irradié par un rayonnement d'intensité I_0	448
2.2. <i>Effets interéléments dans une matrice complexe</i>	451
2.2.1. Définition des effets interéléments.....	451
2.2.2. Effets interéléments dans les aciers inoxydables.....	452
2.2.3. Principe des corrections de MARTI.....	454
2.2.4. Principe de la perle de borax.....	455
3. PROBLÈMES POSÉS PAR L'ANALYSE DES ACIERS INOXYDABLES.....	455
3.1. <i>Généralités</i>	455
3.2. <i>Analyse sur échantillon massif et corrections de MARTI</i>	456
3.3. <i>Analyse sur solution solide. Méthode de la perle de borax</i>	457
4. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISÉ.....	457
4.1. <i>Le générateur haute tension et les tubes à rayons X</i>	457
4.2. <i>Les spectromètres</i>	457
4.3. <i>L'ensemble de comptage</i>	458

5. ANALYSE SUR ÉCHANTILLON MASSIF. RÉSULTATS DES ÉTALONNAGES. CORRECTION DE MARTI.....	458
5.1. <i>Préparation des échantillons</i>	458
5.2. <i>Courbes d'étalonnage</i>	460
5.2.1. Influence du porte-échantillon utilisé sur les résultats.....	460
5.2.2. Courbes d'étalonnage des éléments ne nécessitant pas l'utilisation des corrections de MARTI.....	460
5.2.2.1. Courbe d'étalonnage du Silicium.....	460
5.2.2.2. Courbe d'étalonnage du Manganèse.....	462
5.2.2.3. Courbe d'étalonnage du Cuivre.....	463
5.2.2.4. Courbe d'étalonnage du Nickel.....	464
5.2.2.5. Courbe d'étalonnage du Molybdène.....	465
5.2.2.6. Courbe d'étalonnage du Niobium.....	466
5.2.2.7. Courbe d'étalonnage du Titane.....	468
5.2.2.8. Étude statistique des écarts relevés entre les dosages sur échantillons massifs réalisés et les résultats fournis par divers laboratoires d'aciéries.....	469
5.3. <i>Corrections de MARTI pour le Chrome et le Fer</i>	477
5.3.1. Droite d'étalonnage du Chrome.....	480
5.3.2. Droite d'étalonnage du Fer.....	481
5.3.3. Exploitation des étalonnages du Fer et du Chrome. Estimation des erreurs commises par cette méthode.....	481
5.3.4. Étude statistique des écarts relevés entre le dosage du Chrome par la méthode de MARTI et les résultats fournis par son dosage volumétrique par la méthode perchlorique en usage au Laboratoire de Chimie.....	482
6. ANALYSE SUR PERLE DE BORAX. MÉTHODE DE CLAISSE.....	484
6.1. <i>Préparation des perles de borax</i>	484
6.1.1. Préparation du borax anhydre.....	484
6.1.2. Prélèvement des échantillons. Composition des mélanges.....	484
6.1.3. Fusion et recuit des perles.....	484
6.1.4. Contrôle de l'homogénéité des perles.....	486
6.2. <i>Courbes d'étalonnages</i>	486
6.2.1. Réglages du spectromètre utilisé pour réaliser l'étalonnage.....	486
6.2.2. Courbe d'étalonnage du Manganèse.....	487
6.2.3. Courbe d'étalonnage du Nickel.....	488
6.2.4. Courbe d'étalonnage du Chrome.....	490
6.2.5. Courbe d'étalonnage du Molybdène.....	490
6.2.6. Courbe d'étalonnage du Titane.....	491
6.2.7. Courbe d'étalonnage du Niobium.....	492
6.3. <i>Etude statistique des écarts relevés entre les dosages sur perle de borax et les résultats fournis par divers laboratoires d'aciéries</i>	493
7. LES LIMITES DES MÉTHODES ET LEURS DOMAINES D'APPLICATION RESPECTIFS.....	500
8. ANNEXES.....	501
ANNEXE I. — Réglage du spectromètre.....	502
ANNEXE II. — Notion d'erreur statistique de comptage en dosimétrie des rayons X. Application aux problèmes d'analyse quantitative.....	514
ANNEXE III. — Calcul des droites de régression linéaire et des hyperboles d'erreurs équiprochantes qui les entourent.....	515
BIBLIOGRAPHIE.....	516

Texte imprimé à PARIS (IMPRIMERIE NATIONALE)

Couverture réalisée à l'E.N.S.M. NANTES